

MAR 13 1930

**Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse**

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftl. Klasse E. Schweidler
unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich, R. Kremann, F. Pregl, A. Skrabal,
E. Späth und R. Wegscheider

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

55. Band, 1. Heft

(Mit 5 Textfiguren)

(Ausgegeben im Jänner 1930)



Leipzig 1930

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

INHALT

	Seite
Stock A. und Zimmermann W. , Über die Dampfdrucke des Quecksilbers bei niedrigen Temperaturen	1
Hernler F. , Über die drei isomeren Nitro- und Amino-Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazole-1, 2, 4 und einige ihrer Salze	3
Moser L. und Slegmann F. , Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen (XVIII. Mitteilung, Die Bestimmung des Indiums und seine Trennung von den Monoxyden und Sesquioxiden) . .	14
Fröschl N. und Zellner J. , Synthetische Versuche in der Zuckergruppe (I. Mitteilung, Über einige Derivate der Fruktose und Laktose). (Mit 3 Textfiguren)	25
Machek G. , Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe (XVIII, Über zwei isomere Dibromderivate des linearen Pentazendichinons-5, 7, 12, 14)	47
Zinke A. und Wenger R. , Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XXVIII. Mitteilung)	52
Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F. , Studien zum Ramaneffekt, V. Das Ramanpektrum organischer Substanzen (C=O- und C=C-Doppelbindung; Halogenderivate). (Mit 2 Textfiguren)	58

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F.**, Studien zum Ramaneffekt, VI. Das Ramanpektrum organischer Substanzen. (Mit 3 Textfiguren.)
- Moser L., Neumayer K. und Winter K.**, Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. (XIX. Mitteilung, Neue Methoden zur Trennung des Titans von anderen Elementen.)
- Kallan A. und Ostermann A.**, Über Veresterungsgeschwindigkeiten mit äthylalkoholischer, äthylenglykolischer und glyzerinischer Salzsäure.

Über die Aufnahme von Abhandlungen in die „Monatshefte für Chemie“ entscheidet die mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse der Akademie der Wissenschaften. Die Manuskripte, deren Vorlage gewünscht wird, können entweder an die Akademiekanzlei (Wien I. Universitätsplatz 2) oder an einen der auf der ersten Umschlagseite genannten Herren des Schriftleitungs-Ausschusses gesendet werden.

45

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Schriftleitung: Der Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftl. Klasse
E. Schweidler unter Mitwirkung von E. Abel, J. M. Eder, F. Emich,
R. Kremann, F. Pregl, A. Skrabal, E. Späth und R. Wegscheider

55. Band

Mit Register für Band 52—55

(Mit 12 Textfiguren)



Leipzig 1930

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.
Wien und Leipzig

Abteilung für chemische Industrie
Königsberg i. Pr.

Monatshefte für Chemie

Verlag von Julius Springer

Redaktion: Dr. A. Hantzsch, Berlin
Verlag: Julius Springer, Berlin



Abteilung für chemische Industrie
Königsberg i. Pr.

Be
Be
Da

Da
Da
Fr

Gr
Gr
Gr
Gr
He
He
Ka
Lo
Lo
Ma
Mo
Mo
Mo
Po
Ro
Sh

INHALT

	Seite
Beaucourt K., Zur Kenntnis von Harzbestandteilen II. (Dehydrierung der Boswellinsäure).	185
Beutel E. und Kutzelnigg A., Beiträge zur Lumineszenzanalyse	158
Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F., Studien zum Ramaneffekt, V. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (C=O- und C=C-Doppelbindung; Halogenderivate). (Mit 2 Textfiguren)	58
Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F., Studien zum Ramaneffekt. (VI. Das Ramanspektrum organischer Substanzen.) (Mit 3 Textfiguren)	201
Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F., Studium zum Ramaneffekt. (VII. Das Ramanspektrum organischer Substanzen.)	379
Fröschl N. und Zellner J., Synthetische Versuche in der Zuckergruppe (I. Mitteilung, Über einige Derivate der Fruktose und Laktose). (Mit 3 Textfiguren)	25
Groß Ph. und Goldstern A., Optische Bestimmung der elektrolytischen Dissoziation in sehr verdünnter äthylalkoholischer Lösung. (Mit 2 Textfiguren.)	316
Groß Ph. und Iser M., Zur Kenntnis der Aussalzwirkung. (II. Mitteilung.)	329
Groß Ph. und Klinghoffer S., Über Löslichkeitsbeeinflussung von Kalziumjodat durch Alkalichloride	338
Groß Ph. und Schwarz K., Zur Kenntnis der Aussalzwirkung. (Mit 2 Textfiguren.)	287
Hernler F., Über die drei isomeren Nitro- und Amino-Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazole-1, 2, 4 und einige ihrer Salze	3
Hölzl F., Die Beweglichkeit einiger eisenhaltiger Ionen (I. Mitteilung, Vergleich einfacher und komplexer Eisensalze.)	132
Kallan A. und Ostermann A., Über Veresterungsgeschwindigkeiten mit äthylalkoholischer, äthylenglykolischer und glyzerinischer Salzsäure	98
Lock G., Über Derivate des Phenyläthers I. (Mono-, Nitro-, Amino- und Oxy-Derivate.)	167
Lock G., Zur Kenntnis der Cannizzaroschen Reaktion	307
Machek G., Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe (XVIII, Über zwei isomere Dibromderivate des linearen Pentazendichinons-5, 7, 12, 14)	47
Morsch K., Über die Einwirkung von Chloralhydrat und Hydroxylamin-Hydrochlorid auf die isomeren Phenylendiamine	144
Moser L. und Slegmann F., Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen (XVIII. Mitteilung, Die Bestimmung des Indiums und seine Trennung von den Monoxyden und Sesquioxiden)	14
Moser L., Neumayer K. und Winter K., Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. (XIX. Mitteilung, Neue Methoden zur Trennung des Titans von anderen Elementen.)	85
Pollak J., Helmberg-Krauß M., Katscher E. und Lustig O., Über die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf zyklische Kohlenwasserstoffe	358
Rollett A., Untersuchungen über den Tolubalsam. (VII. Mitteilung, Über Harze und Harzsubstanzen.)	151
Skrabal A., Über den Ausbau der chemischen Mechanik	225

IV

	Seite
Späth E. und Gliban K., Über die Konstitution des Sappanins	342
Späth E. und Pikel J., Über neue Basen der Angosturarinde: Chinolin, 2-Methyl-chinolin, 2- <i>n</i> -Amyl-chinolin und 1-Methyl-2-keto-1, 2-dihydro-chinolin	352
Stock A. und Zimmermann W., Über die Dampfdrucke des Quecksilbers bei niedrigen Temperaturen	1
Zinke A. und Wenger R., Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XXVIII. Mitteilung)	52
Register für Bd. 52—55	403

Über die Dampfdrucke des Quecksilbers bei niedrigen Temperaturen

Von

Alfred Stock und Wilhelm Zimmermann

Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

Bei unseren kürzlich an dieser Stelle¹ veröffentlichten Versuchen über obige Frage wurde ein Luftstrom mit Quecksilber übersättigt, auf die Sättigungstemperatur ($+10^{\circ}$, 0° , -20° , -60°) gebracht und zur Kondensation und späteren kolorimetrischen Bestimmung des Quecksilbers mit flüssiger Luft gekühlt. Die Ergebnisse führten zu Werten für den Quecksilberdampfdruck, welche für die höheren Temperaturen den nach den bisherigen Literaturangaben zu erwartenden ziemlich entsprachen, für -60° aber davon sehr stark abwichen, nämlich um fast zwei Zehnerpotenzen größer waren.

Diese Unstimmigkeit hat uns veranlaßt, die Messung in derselben Weise noch bei einer Zwischentemperatur auszuführen, bei -40° , d. h. nur wenig unterhalb des Erstarrungspunktes des Quecksilbers (-38.87°). Das Ergebnis zweier Versuche war:

Übersätt.- Temper.	Sättig.- Temper.	Luftmenge	Strömungs- geschwindig- keit	Hg-Menge	Dampfdruck
$+20^{\circ}$	-40°	625 l	80 l/Stde.	0.0401 mg	$5.80 \cdot 10^{-6}$ mm
$+20^{\circ}$	-40°	1000 l	100 l/Stde.	0.0639 mg	$5.78 \cdot 10^{-6}$ mm

Benutzen wir auch diese Zahlen für die Vergleichung mit den nach der Nernstschen Näherungsformel berechneten, so ergibt sich folgendes:

	$+10^{\circ}$	0°	-20°	-40°	-60°
Unsere Werte:	$5.50 \cdot 10^{-4}$	$1.79 \cdot 10^{-4}$	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$4.9 \cdot 10^{-6}$ mm
Nach Nernst ber.:	$5.94 \cdot 10^{-4}$	$2.34 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$ mm

Der -40° -Wert stimmt also größenordnungsmäßig mit dem berechneten überein, wenn er auch mehr als doppelt so groß ist. Auffallend ist der kleine Unterschied zwischen den Dampfdruckzahlen bei -40° und -60° . Da an der Zuver-

¹ Monatsh. Chem. 53 und 54 (Wegscheider-Festschrift), 1929, S. 786, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Supplement, 1929, S. 786.

lässigkeit unserer fünfmal bei stark wechselnden Strömungsgeschwindigkeiten (zwischen 30 und 80 l/Stunde² ausgeführten — 60°-Messungen, die immer dieselben Zahlen ergaben, nicht zu zweifeln ist, muß man eine systematische Störung annehmen. Vielleicht hängt diese damit zusammen, daß die „Sättigungstemperatur“ unterhalb des Quecksilber-Erstarungspunktes lag und daß sich der Nebel festen Quecksilbers im „Sättigungsgefäß“ trotz dessen Größe und trotz der kleinen Strömungsgeschwindigkeit, vielleicht infolge Auftretens elektrischer Ladungen, nicht niederschlug. Wir beabsichtigen, der merkwürdigen Erscheinung nachzugehen und werden später darüber berichten.

² Auf noch kleinere Strömungsgeschwindigkeiten hatten wir wegen der damit verbundenen weiteren Verlängerung der jetzt schon tagelang dauernden Versuche verzichtet.

Über die drei isomeren Nitro- und Amino-Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 und einige ihrer Salze

Von

Franz Hernler

XI. Mitteilung „Über Triazole“ aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. Oktober 1929)

Das Studium der Brunnerschen Triazolsynthese durch Einwirkung von sekundären Säureamiden auf Semikarbazid- oder Phenylhydrazinsalze, worüber in einer Reihe von Arbeiten berichtet wurde¹, hat gezeigt, daß die Triazolbildung eine für die sekundären Säureamide charakteristische Reaktion ist und auch mit substituierten Phenylhydrazinsalzen schon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades durchführbar ist, solange der Substituent keine zu stark sauren Eigenschaften besitzt.

Seinerzeit angestellte Versuche, durch Einwirkung von Diazetamid auf die drei isomeren Nitrophenylhydrazine in essigsaurer Lösung die drei isomeren Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 darzustellen und mit ihrer Hilfe die Eintrittsstelle der Nitrogruppe im Nitrokörper festzulegen, der durch Nitrieren des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols erhalten wird, blieben erfolglos. Trotz Änderung der Versuchsbedingungen, insbesondere der Konzentrationsverhältnisse, konnte in essigsaurer Lösung keine, bzw. nur bei der Einwirkung des Diazetamids auf *m*-Nitrophenylhydrazin eine spurenweise Triazolbildung festgestellt werden. Durch Verschärfung der Arbeitsbedingungen, wie Weglassen jeglichen Lösungsmittels und Anwendung höherer Reaktionstemperaturen, konnte erst die Triazolbildung erzwungen werden, worüber im folgenden kurz berichtet werden soll. Daß dabei keine der Pellizzarischen² Triazolsynthese, durch die allgemein beim Destillieren von Säureamiden und Säurehydraziden substituierte Triazole erhalten werden, analoge Reaktion stattfindet, hat schon Wolchowe³ gezeigt.

Beim Zusammenschmelzen molarer Mengen von Di-

¹ F. Hernler, Monatsh. Chem. 51, 1929, S. 15, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, 1. und 2. Heft; dort auch frühere Literaturangaben.

² Pellizzari, Gazz. chim. 24, II, S. 222; 26, II, S. 413; 31, II, S. 105; 41, II, S. 29.

³ H. Wolchowe, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 239, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 125, 1916, 5. Heft.

azetamid und *p*- bzw. *m*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid verlief die Triazolbildung mit der befriedigenden Ausbeute von etwa 60 bzw. 50% der Theorie bei einer günstigsten Reaktionstemperatur von 155–160° C, während durch Anwendung von zwei Molen Diazetamid auf ein Mol Nitrophenylhydrazinhydrochlorid die Ausbeute auf 70 bzw. 60% der Theorie gesteigert werden konnte. Als Nebenreaktion war dabei deutlich Hydrazidbildung nachweisbar. Nicht so glatt verlief die Einwirkung von Diazetamid auf *o*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid, wobei bei obiger Reaktionstemperatur nur spurenweise das *o*-Nitrophenyldimethyltriazol gebildet wurde, während sich als Hauptreaktion Hydrazidbildung abspielte. Eine Änderung der Mengenverhältnisse der Komponenten war von geringem Einfluß. Nur durch Steigerung der Reaktionstemperatur, die bis zum Kochen der Schmelze bei etwa 185–187° C erhöht wurde, konnte die Triazolbildung etwas gebessert, aber auch nicht über 4% der Theorie gesteigert werden. Auch bei dieser Temperatur wirkt das Diazetamid in der Hauptsache azetylierend unter Bildung von *o*-Nitrophenylhydrazid, während in einer Ausbeute von ungefähr 15–18% ein Körper vom F. P. 232 bis 234° C erhalten wurde, dessen Analyse eine Formel $C_{32}H_{31}N_{13}O_2$ errechnen läßt, dessen Konstitution aber bislang nicht ermittelt werden konnte. Nebenbei bildet sich noch Essigsäure und nach dem Behandeln mit Fehling'scher Lösung ist auch Benzaldehyd in geringer Menge nachweisbar. Es ist auch hier der rein äußerliche Verlauf der Reaktion ein ganz anderer; denn während beim *m*- und *p*-Nitrophenylhydrazin der Eintritt der Reaktion durch ein momentanes Aufkochen und Aufschäumen der Schmelze zu erkennen ist, ist nichts dergleichen bei der Einwirkung des *o*-Isomeren zu bemerken.

In ihrem chemischen Verhalten sind die drei Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazole-1, 2, 4 völlig analog dem Nitrokörper, der durch Nitrieren des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols-1, 2, 4⁴ erhalten wird. Die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln nimmt vom *p*- über das *m*- zum *o*-Isomeren zu, während der *o*-Nitrokörper den höchsten, der *m*-Nitrokörper den tiefsten Schmelzpunkt hat. Bei den Platinchloriddoppelsalzen steigt der Schmelzpunkt vom *p*- über den *m*- zum *o*-Körper, von den Pikraten schmilzt die *m*-Verbindung höher als das *p*-Pikrat, während bei den Hydrochloriden das Umgekehrte der Fall ist. Auffallend ist, daß die letzteren, die leicht durch Eindunsten der salzsauren Lösung über Kalziumoxyd und Schwefelsäure im Vakuum oder durch Ausfällen der ätherischen Lösungen mit einer ätherischen Salzsäurelösung erhalten werden können, beim Sublimieren im Vakuum quantitativ die Salzsäure abspalten und in die freien Triazole übergehen.

⁴ Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 750,* bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 135, 1926, 10. Heft.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure geben sie in guter Ausbeute die entsprechenden Aminokörper, die ebenfalls mit dem schon früher (l. c.) beschriebenen Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 in ihren Eigenschaften völlige Analogie zeigen, wobei auch hier das *o*-Isomere die größere Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln besitzt. Auch hier zeigen die Schmelzpunkte der verschiedenen Salze keine durchgehende Regelmäßigkeit und ist besonders der tiefliegende Schmelzpunkt des *m*-Isomeren (47—48° C) bemerkenswert. Gegen Mineralsäuren verhalten sich die Aminotriazole einsäurig, so daß z. B. in den Hydrochloriden, die in analoger Weise wie die der Nitrotriazole erhalten werden und ohne Zersetzung im Vakuum sublimierbar sind, ein Molekül Aminotriazol nur ein Molekül Chlorwasserstoff bindet, während sie gegen schwache Säuren, wie Platinchlorwasserstoffsäure oder Pikrinsäure, zweisäurig reagieren und in den Platinchloriddoppelsalzen und Pikraten auf ein Aminotriazol ein Molekül Platinchlorwasserstoffsäure bzw. zwei Moleküle Pikrinsäure kommen. Vom *p*-Aminophenyldimethyltriazol konnten allerdings unter gewissen Fällungsbedingungen mit Pikrinsäure und Platinchlorwasserstoffsäure auch die beiden basischen Doppelsalze erhalten werden, in denen also von einem Aminotriazol nur ein Molekül Pikrinsäure bzw. von zwei Aminotriazolmolekülen nur ein Molekül Platinchlorwasserstoffsäure gebunden wird.

Durch die Übereinstimmung des *p*-Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols-1, 2, 4 und seiner Salze mit dem durch Nitrieren des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols-1, 2, 4 erhaltenen Nitrokörper und seinen Salzen ist der neuerliche Beweis für die *p*-Stellung der Nitrogruppe in dem durch Nitrieren von Phenyldimethyltriazol erhaltenem Nitrotriazol erbracht. Auch die aus beiden dargestellten Aminotriazole zeigen gleiche Eigenschaften und gleiche Schmelzpunkte, auch die Mischschmelzpunkte liegen bei derselben Temperatur und dasselbe ist auch bei ihren Salzen der Fall.

Experimentelles.

Einwirkung von Diazetamid auf *o*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid.

Da bei der Einwirkung von molaren Mengenverhältnissen bei einstündiger Erhitzungsdauer auf 155—160° C nur spurenweise Triazolbildung nachgewiesen werden konnte, wurden ein Mol *o*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid und zwei Mol Diazetamid in einer Reibschale innig vermengt und in einem Kolben mit Steigrohr im Ölbad während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Sich vorübergehend abscheidende Kristalle wurden un-

berücksichtigt gelassen. Nach dem Erkalten wurde in Salzsäure (sp. Gew. 1.1) gelöst, eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, um das gebildete Hydrazid zu zerstören, mit Natronlauge übersättigt, mit überschüssiger Fehling'scher Lösung versetzt und zwei Stunden am Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt. Bei der darauffolgenden Wasserdampfdestillation geht Ammoniak, Nitrobenzol und geringe Mengen Benzaldehyd über. Der Destillationsrückstand wird zum Sieden erhitzt und filtriert, aus dem Filtrat durch Ausäthern das gesuchte *o*-Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 erhalten, das durch Umfällen der salzsauren Lösung mit Sodalösung gereinigt wurde. Die Menge betrug etwa 4%. Dieses Rohtriazol zeigte den F.P. 186—189° C.

3.286 mg Substanz gaben 0.793 cm³ N (709 mm, 20° C).

Für NO₂.C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃ ber.: N 25.69%.

Gef.: N 26.23%.

Trotz verschiedener Versuche konnte dieses Triazol nicht analysenrein erhalten werden. Zur Charakterisierung wurde die salzsaure Lösung mit einer wässrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure gefällt und dabei ein gelbes, nadelförmig kristallisierendes Doppelsalz erhalten, das sich beim Erhitzen von 270° C an dunkel färbt, ohne bis 360° C zu schmelzen.

6.275 mg Substanz gaben 4.468 mg CO₂, 1.211 mg H₂O, 1.947 mg Pt
4.102 mg " " 0.351 cm³ N (711 mm, 23° C).

Für C₁₀H₁₂O₂N₄PtCl₆ ber.: C 19.11, H 1.93, N 8.92, Pt 31.08%.

Gef.: C 19.42, H 2.16, N 9.23, Pt 31.03%.

Aus dem oben erhaltenen Filtrationsrückstand, der in der Hauptsache aus Kupferoxydul bestand, wurde durch Lösen in heißer, starker Salzsäure, Übersättigen mit Ammoniak, nach dem Destillieren mit Wasserdampf und darauffolgendem Filtrieren der zum Sieden erhitzten Lösung beim Erkalten gelbe Kristallnadeln erhalten, die durch Sublimation bei 200° C und 11 mm Druck gereinigt wurden. Ihre Menge betrug etwa 18% und ihr F.P. lag bei 232—234° C. Bei der Analyse wurden folgende Durchschnittswerte gefunden: 61.11% C; 5.09% H; 28.72% N. Aus diesen Zahlen errechnet sich die Formel C₃₂H₃₁N₁₃O₂. Die Aufklärung der Konstitution dieses Körpers ist bisher nicht gelungen.

Das oben erhaltene, rohe *o*-Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 wurde mit der doppelten Menge Zinn und überschüssiger, konzentrierter Salzsäure reduziert, die Salzsäure durch wiederholtes Eindampfen am Wasserbad vollständig vertrieben und aus der wässrigen Lösung das Zinn quantitativ mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Nach dem Eindampfen am Wasserbad bleibt das Hydrochlorid des Aminokörpers als braunes Öl, das nach längerem Stehen im Vakuum über

Schwefelsäure kristallinisch erstarrt. Es ist ungemein hygroskopisch und eine Reinigung gelang weder durch Umkristallisieren noch durch Sublimation im Vakuum.

Die wässrige Lösung des Hydrochlorids scheidet auf Zusatz von Sodalösung das *o*-Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 als braune, kristalline Fällung aus, die ebenfalls als Pikrat charakterisiert werden mußte, da es nicht gelang, es in analysenreiner Form zu erhalten. Die wässrige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung nach dem Trocknen und Filtrieren mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung gefällt, die braungelbe Fällung abfiltriert, in Alkohol gelöst und mit Petroläther wieder gefällt. Die so erhaltenen grünlichgelben Kristalle sintern beim Erhitzen sehr stark zusammen, erweichen allmählich und sind bei 170° C klar durchgeschmolzen.

1·158 mg Substanz gaben 1·967 mg CO₂, 0·346 mg H₂O.

Für C₁₀H₁₀N₃·NH₂·C₆H₃N₄O₇ ber.: C 46·02, H 3·63 %.

Gef.: C 46·32, H 3·34 %.

Trotz der unbefriedigenden Analysenergebnisse sowohl beim *o*-Nitro- wie auch beim *o*-Aminokörper muß doch wegen ihres ganzen Verhaltens wie auch ihrer dem *m*- und *p*-Isomeren ganz analogen Darstellung mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß hier die beiden *o*-Derivate des Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazols-1, 2, 4, wenn auch in unreiner Form, vorliegen.

m-Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

1 Mol *m*-Nitrophenylhydrazinhydrochlorid und zwei Mol Diazetamid werden innig vermengt und in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Ölbad während einer Stunde auf 155—160° C erhitzt. Längeres Erhitzen erhöht die Ausbeute nicht. Der Eintritt der Reaktion macht sich durch Aufschäumen der Schmelze bemerkbar. Nach dem Erkalten wird das von gelben Kristallen durchsetzte rotbraune Öl in Salzsäure (sp. G. 1·1) gelöst, am Rückflußkühler eine Stunde gekocht, nach dem Erkalten mit Natronlauge übersättigt, mit überschüssiger Fehlingscher Lösung versetzt und damit zwei Stunden unter Rückflußkühlung bis zur vollständigen Zerstörung des *m*-Nitrophenylhydrazins erhitzt. Das gebildete Nitrobenzol wird mit Wasserdampf abgeblasen und die kochend heiße Lösung filtriert. Im Filtrat scheidet sich das *m*-Nitrophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 teils in nadelförmigen Kristallen, teils als braunes Öl ab, welches letzteres durch Umkristallisieren aus Wasser ebenfalls in den kristallisierten Zustand gebracht wird. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser wird es in fast farblosen bis schwach gelb gefärbten Kristallnadeln erhalten, die durch Sublimation bei 11 mm

Druck und 130° C noch weiter gereinigt werden können. Durch Sublimation bei gewöhnlichem Druck erhält man allerdings unter ziemlich großen Verlusten lange, weiße Kristallnadeln.

Der Rückstand von der Filtration, der aus Kupferoxydul und einem braunen Öl besteht, wird in starker, warmer Salzsäure gelöst, filtriert, mit Ammoniak übersättigt und zur Vertreibung des aus dem Ammoniak stammenden Pyridins mit Wasserdampf behandelt. Nach dem Filtrieren der zum Sieden erhitzten Lösung scheidet sich das gesuchte Nitrotriazol ebenfalls teils als Kristallnadeln, teils als Öl aus, das, wie oben angegeben, gereinigt wird. Aus den Mutterlaugen kann durch Ausäthern noch eine geringe Menge unreinen Nitrotriazols erhalten werden. Die Gesamtausbeute beträgt 60% der Theorie. Der F. P. liegt bei 136—137° C. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren, schwer bis unlöslich in kalten Alkalien.

3·597 mg Substanz gaben 7·283 mg CO₂, 1·492 mg H₂O

4·097 mg „ „ 0·962 cm³ N (715 mm, 21° C).

Für NO₂·C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃ ber.: C 55·02, H 4·62, N 25·69 %.

Gef.: C 55·22, H 4·64, N 25·65 %.

Wird die ätherische Lösung mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung gefällt, so scheidet sich das Pikrat meist als gelbe, amorphe Fällung, die bei längerem Stehen kristallin wird, manchmal aber gleich in schönen, gelben Nadeln aus, die durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Petroläther (K. P. 50—55° C) weiter gereinigt werden können. Sie zeigen den F. P. von 184—186° C bei vorhergehendem starkem Zusammensintern und Dunkelfärbung.

3·010 mg Substanz gaben 0·606 cm³ N (708 mm, 22° C).

Für NO₂·C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·C₆H₃N₃O₇ ber.: N 21·93 %.

Gef.: N 21·70 %.

Wird die salzsaure Lösung des *m*-Nitrophenyldimethyltriazols im Vakuum über Kalziumoxyd und Schwefelsäure eingedunstet, so wird das Hydrochlorid in gelblichbraun gefärbten Kristallen erhalten. Reiner bekommt man es durch Ausfällen der ätherischen Lösung mit einer ätherischen Salzsäurelösung, wobei es als rein weiße, kristalline Fällung erhalten wird, die nach dem Trocknen im Vakuum den F. P. 129 bis 129½° C zeigt.

3·646 mg Substanz gaben 0·738 cm³ N (716 mm, 23° C).

Für NO₂·C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl ber.: N 22·01 %.

Gef.: N 21·99 %.

Wird dieses Hydrochlorid im Vakuum sublimiert, so spaltet es quantitativ die Salzsäure ab und man erhält das *m*-Nitrophenyldimethyltriazol in fast farblosen Kristalldrüsen.

2·777 mg Substanz gaben 5·591 mg CO₂, 1·174 mg H₂O

3·156 mg „ „ 0·748 cm³ N (716 mm, 21° C).

Für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$ ber.: C 55.02, H 4.62, N 25.69%.
 Gef.: C 54.91, H 4.73, N 25.92%.

Durch Ausfällen der salzsauren Lösung des *m*-Nitrophenyldimethyltriazols mit einer wässrigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure erhält man das Platinchloriddoppelsalz in gelben Kristallnadeln, die bei 287° C unter stürmischem Aufbrausen schmelzen. Sie kristallisieren mit Kristallwasser, das sie aber schon beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure vollständig verlieren.

4.927 mg Substanz gaben 5.165 mg CO_2 , 1.228 mg H_2O , 1.124 mg Pt.

Für $[\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl}]_2\text{PtCl}_4$ ber.: C 28.36, H 2.62, Pt 23.07%.
 Gef.: C 28.59, H 2.79, Pt 22.81%.

m-Aminophenyl-1-dimethyl-triazol-1, 2, 4.

Wird das *m*-Nitrophenyldimethyltriazol mit der doppelten Menge Zinn und überschüssiger, konzentrierter Salzsäure bis zum vollständigen Lösen des Zinns erhitzt, die Lösung unter häufigem Wasserzusatz bis zum Vertreiben der Salzsäure am Wasserbad eingedampft, in Wasser gelöst und das Zinn quantitativ mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die wässrige Lösung des Hydrochlorids eingedampft, so wird das *m*-Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4-hydrochlorid als braune Kristallmasse erhalten, die leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Die Reinigung erfolgt am einfachsten durch Sublimation bei 12 mm und 160—170° C, wobei das Hydrochlorid in weißen Kristalldrusen erhalten wird, die den F. P. 202—204° C zeigen, wobei die Schnelligkeit des Erhitzens von großem Einfluß ist, da die Substanz bei dieser Temperatur rasch verdampft.

3.455 mg Substanz gaben 6.751 mg CO_2 , 1.807 mg H_2O
 2.693 mg „ „ 0.624 cm³ N (711 mm, 22° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$ ber.: C 53.43, H 5.83, N 24.95%.
 Gef.: C 53.29, H 5.85, N 25.08%.

Die wässrige Lösung des Hydrochlorids gibt mit Soda-lösung eine graue Fällung des freien Aminotriazols, das zur Reinigung im Vakuum zu sublimieren versucht wurde. Dabei wurden farblose Öltropfen erhalten, die durch Reiben zum Erstarren gebracht werden konnten. Durch Umkristallisieren aus Ligroin (K. P. 75—85° C) wurde das Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 in weißen Kristallnadeln erhalten, die den F. P. von 47—48° C zeigten. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren, unlöslich in Alkalien.

2.487 mg Substanz gaben 5.840 mg CO_2 , 1.381 mg H_2O
 3.001 mg „ „ 0.836 cm³ N (708 mm, 22° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$ ber.: C 63.79, H 6.43, N 29.78%.
 Gef.: C 64.04, H 6.21, N 30.08%.

Durch Ausfällen seiner ätherischen Lösung mit einer ätherischen Pikrinsäurelösung wurde das Pikrat als gelbe Fällung erhalten, die löslich ist in Alkohol, unlöslich in Petroläther. F. P. 180—182° C unter Schwarzfärbung und starkem Zusammensintern.

3·243 mg Substanz gaben 0·652 cm³ N (709 mm, 21° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ ber.: N 21·68 %.
Gef.: N 21·78 %.

Die salzsaure Lösung des Aminotriazols scheidet auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure nach einigem Stehen das Platinchloriddoppelsalz in gelben Kristallnadeln ab, die sich beim Erhitzen von 270° C an grau färben, ohne bis 360° C geschmolzen zu sein.

5·973 mg Substanz gaben 4·408 mg CO₂, 1·351 mg H₂O, 1·931 mg Pt
4·617 mg „ „ 0·409 cm³ N (710 mm, 24° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{PtCl}_6$ ber.: C 20·06, H 2·36, N 9·37, Pt 32·64 %.
Gef.: C 20·30, H 2·53, N 9·51, Pt 32·33 %.

p-Nitrophenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4.

Dieses wurde in analoger Weise wie das *m*-Isomere dargestellt und sofort im kristallisierten Zustand erhalten. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Wasser bildet es lange, gelbe Kristallnadeln, die beim Sublimieren im Vakuum bei 11 mm und 145—150° C Badtemperatur in schwach gelb gefärbten Kristalldrüsen erhalten werden, während der Schmelzpunkt⁵ von 154½—155° C dabei unverändert bleibt. Die Ausbeute betrug 70%. In seinen Eigenschaften stimmte es vollständig mit dem durch Nitrieren von Phenyl-1-dimethyl-3,5-triazol-1,2,4 erhaltenen Nitrokörper überein und der Mischschmelzpunkt von beiden liegt bei 154½° C, während der des durch Nitrieren erhaltenen Nitrokörpers jetzt zu 154—154½° C gefunden wurde.

3·383 mg Substanz gaben 6·841 mg CO₂, 1·381 mg H₂O
4·406 mg „ „ 0·999 cm³ N (718 mm, 13° C).

Für $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3$ ber.: C 55·02, H 4·62, N 25·69 %.
Gef.: C 55·15, H 4·57, N 25·57 %.

Das wie beim *m*-Isomeren dargestellte Hydrochlorid zeigte den F. P. 176° C, das aus dem durch Nitrieren erhaltenen Nitrokörper dargestellte Hydrochlorid den F. P. 177½° C, während der Mischschmelzpunkt von beiden bei 177° C lag, wobei von 140° C an starkes Zusammensintern und von 150° C beginnendes Erweichen zu beobachten war.

⁵ Die Differenz der Schmelzpunkte des *p*-Nitro- und *p*-Aminodimethyltriazols und ihrer Salze mit den in der früheren Abhandlung angegebenen (Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 749, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 135, 1929, S. 749) ist auf die Verwendung eines neuen Schmelzpunktsthermometers zurückzuführen.

3·989 mg Substanz gaben 6·863 mg CO₂, 1·615 mg H₂O

3·313 mg " " 0·656 cm³ N (718 mm, 15° C).

Für NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl ber.: C 47·14, H 4·36, N 22·01 %.

Gef.: C 46·92, H 4·53, N 22·17 %.

Beim Sublimieren im Vakuum bei 11 mm Druck und einer Temperatur von 150—160° C spaltet es wie das *m*-Isomere quantitativ die Salzsäure ab.

4·002 mg Substanz gaben 0·945 cm³ N (708 mm, 22° C).

Für NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃ ber.: N 25·69 %.

Gef.: N 25·45 %.

Das wie beim *m*-Isomeren dargestellte Pikrat zeigte den F. P. 141—141½° C. Der Mischschmelzpunkt mit dem durch Nitrieren erhaltenen Nitrophenyldimethyltriazolpikrat, dessen F. P. bei derselben Temperatur gefunden wurde, war ebenfalls derselbe.

2·824 mg Substanz gaben 0·566 cm³ N (710 mm, 21° C).

Für NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·C₆H₃N₃O₇ ber.: N 21·93 %.

Gef.: N 21·74 %.

Das wie beim *m*-Isomeren dargestellte Platinchloriddoppelsalz kristallisiert in orangeroten Kristallprismen, die bei 267° C unter stürmischem Aufbrausen schmelzen. Dasselbe ist bei dem durch Nitrieren erhaltenen Nitrophenyldimethyltriazolplatinchlorid zu beobachten und auch der Mischschmelzpunkt von beiden ist der gleiche.

4·878 mg Substanz gaben 0·208 mg Kristallwasser, 4·906 mg CO₂, 1·033 mg HO₂, 1·066 mg Pt.

Für [NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl]₂·PtCl₄·2 H₂O ber.: C 27·20, H 2·51,

Pt 22·13, H₂O 4·08 %.

Gef.: C 27·43, H 2·37, Pt 21·85, H₂O 4·26 %.

Beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure verliert es sein Kristallwasser vollständig, wie schon am Verwittern der Kristalle zu bemerken ist.

4·198 mg Substanz gaben 4·387 mg CO₂, 0·960 mg H₂O, 0·969 mg Pt.

Für [NO₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl]₂·PtCl₄ ber.: C 28·36, H 2·62, Pt 23·07 %.

Gef.: C 28·50, H 2·56, Pt 23·08 %.

p-Aminophenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4.

Auch hier war die Arbeitsweise völlig gleich wie bei der Darstellung der *m*-Verbindung und es sollen daher im folgenden nur die Ergebnisse mitgeteilt werden, wobei sich die angegebenen Mischschmelzpunkte wieder auf das Aminotriazol beziehen, das aus dem durch Nitrieren von Phenyl-1-dimethyl-3, 5-triazol-1, 2, 4 dargestellten Nitrokörper durch Reduktion erhalten wurde.

F. P. 186—186½° C. Mischschmelzpunkt 185½—186½° C. Sie können außerdem aus ihren unterkühlten Schmelzen durch gegenseitiges Impfen leicht zum Erstarren gebracht werden.

4·394 mg Substanz gaben 10·313 mg CO₂, 2·435 mg H₂O
2·511 mg „ „ 0·691 cm³ N (710 mm, 20° C).

Für NH₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃ ber.: C 63·79, H 6·43, N 29·78 %.
Gef.: C 64·01, H 6·20, N 29·95 %.

Hydrochlorid: F. P. 242—245° C, Mischschmelzpunkt 241—244° C, F. P. der zweiten Komponente 240—243° C.

3·251 mg Substanz gaben 6·391 mg CO₂, 1·636 mg H₂O
2·610 mg „ „ 0·602 cm³ N (711 mm, 21° C).

Für NH₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl ber.: C 53·43, H 5·83, N 24·95 %.
Gef.: C 53·61, H 5·63, N 25·05 %.

Pikrat: F. P. 162—164° C.

3·054 mg Substanz gaben 4·595 mg CO₂, 0·723 mg H₂O
2·020 mg „ „ 0·408 cm³ N (708 mm, 20° C).

Für NH₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·2 C₆H₃N₃O₇ ber.: C 40·85, H 2·81, N 21·68 %.
Gef.: C 41·03, H 2·65, N 21·92 %.

Wird die ätherische Lösung nur mit wenig ätherischer Pikrinsäurelösung versetzt und allmählich auskristallisieren gelassen, so scheidet sich ein Pikrat vom F. P. 177—177½° C aus, das auf ein Molekül Aminotriazol nur ein Molekül Pikrinsäure enthält.

2·776 mg Substanz gaben 0·605 cm³ N (708 mm, 23° C).

Für NH₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·C₆H₃N₃O₇ ber.: N 23·50 %.
Gef.: N 23·41 %.

Platinchloriddoppelsalz: Wird die salzsaure Lösung des Aminotriazols nur mit wenig einer Platinchlorwasserstoffsäurelösung versetzt, so erhält man ein Platinchloriddoppelsalz, das auf zwei Moleküle Aminotriazol nur ein Molekül Platinchlorwasserstoffsäure im Molekül enthält. Es besitzt orangerote Farbe und beginnt sich bei etwa 250° C zu zersetzen.

4·005 mg Substanz gaben 0·521 cm³ N (709 mm, 23° C).

Für [NH₂C₆H₄(CH₃)₂C₂N₃·HCl]₂·PtCl₄ ber.: N 14·25 %.
Gef.: N 13·99 %.

Mit überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure wird ein Doppelsalz erhalten, das dem *m*-Isomeren analog zusammengesetzt ist, orangerote Prismen bildet und sich beim Erhitzen von 260° C an grau färbt, ohne bis 360° C geschmolzen zu sein.

4·977 mg Substanz gaben 0·289 mg Kristallwasser, 3·517 mg⁵ CO₂, 0·947 mg H₂O
1·515 mg Pt.

3·323 mg Substanz gaben 0·279 cm³ N (710 mm, 22° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ber.: C 18·92, H 2·23, Pt 30·77,
N 8·84, H_2O 5·68%.

Gef.: C 19·27, H 2·13, Pt 30·44,
N 9·08, H_2O 5·81%.

Beim Stehen im Vakuum über Schwefelsäure verliert es
sein Kristallwasser vollständig.

4·842 mg Substanz gaben 3·611 mg CO_2 , 0·931 mg H_2O , 1·564 mg Pt

3·661 mg „ „ 0·324 cm^3 N (711 mm, 22° C).

Für $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{N}_3\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ber.: C 20·06, H 6·36, N 9·37,
Pt 32·64%.

Gef.: C 20·34, H 2·15, N 9·58,
Pt 32·30%.

Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XVIII. Mitteilung)

Die Bestimmung des Indiums und seine Trennung von den Monoxyden und Sesquioxiden

Von

Ludwig Moser und Friedrich Siegmann

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

Von den in der Nebengruppe der 3. Gruppe des periodischen Systems befindlichen Elementen Gallium, Indium, Thallium wurde von dem einen von uns und seinen Mitarbeitern bisher nur die quantitative Analyse des Galliums und Thalliums nach neuzeitlichen Methoden durchgearbeitet und darüber mehrere Mitteilungen veröffentlicht.

In der vorliegenden Mitteilung soll über die Analyse des Indiums berichtet werden, über die mit Ausnahme einiger älterer Beobachtungen nur sehr wenig neuere Veröffentlichungen analytischer Art vorliegen, auf die noch weiter unten zurückzukommen sein wird. Ganz besonders stiefmütterlich aber wurden bisher die Trennungen dieses Metalls, die gerade wegen der Seltenheit und Kostbarkeit des Indiums und wegen des Fehlens eines typischen Indiumerzes von Wichtigkeit sind, behandelt. Da das Indium eben nur als Begleitelement, hauptsächlich in sulfidischen Erzen, in geringen Mengen vorkommt, so muß die Trennungsmethode besonders scharf und, wenn möglich, eine solche sein, bei der das Indium zuerst abgeschieden wird, denn nur so wird man die unerwünschte Erscheinung der Adsorption oder einer induzierten Fällung auf ein Mindestmaß herabdrücken können, durch die sonst die geringe Menge des Indiums in der absolut großen Menge des Niederschlages vom Begleitmetall schwer oder überhaupt nicht zu fassen wäre.

Als Element der 3. Gruppe des periodischen Systems zeigt das Indium analytisch manche Ähnlichkeit mit den Sesquioxiden und es sind seine Salze demgemäß in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten, allerdings viel weniger als z. B. Eisen (III) oder Gallium, so daß es durch Ammoniumazetat nur teilweise abgeschieden werden kann; in dieser Hinsicht ähnelt es mehr dem Aluminium. Dagegen unterscheidet es sich von den dreiwertigen Metallen grundlegend durch seine Fällbarkeit

als Sulfid aus einer schwachen Lösung und schließt sich in dieser Hinsicht dem Zink an.

Als Ausgangsstoff für unsere Untersuchungen diente ungefähr 1 g Indiummetall, das in verdünnter Salzsäure gelöst wurde. In diesem Metall konnten spektroskopisch Spuren von Kalzium, dann Eisen und Zink nachgewiesen werden. Zur Trennung von diesen Verunreinigungen wurden die in der Arbeit geschaffenen Methoden angewandt, so daß uns schließlich praktisch reines Indiummetall zur Verfügung stand. Es ist selbstverständlich, daß alle indiumhaltigen Niederschläge wegen der Kostbarkeit von Indium wieder aufgearbeitet wurden.

I. Einzelbestimmungen.

Bisher sind zwei Wägungsformen für Indium bekannt, die eine ist Indiumoxyd In_2O_3 und die andere Indiumsulfid In_2S_3 .

1. Die Bestimmung als Indium(III)oxyd.

Hiezu wird die Indium(III)chlorid-, nitrat- oder sulfatlösung mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt, wobei das zuerst flockig ausfallende $\text{In}(\text{OH})_3$ in die dichte, gut filtrierbare Form übergeht¹.

Zur Überprüfung von nicht ganz sicheren Angaben² über die praktische Unlöslichkeit von $\text{In}(\text{OH})_3$ in Ammoniak und in Ammoniumchlorid wurden Löslichkeitsversuche bei 20° unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt. Ohne auf viel Einzelheiten näher einzugehen, sei hervorgehoben, daß diese Versuche in ansteigender Reihe bis zu 10% Ammoniak und 20% Ammoniumchlorid und gemeinsam bis zu 10% von beiden Stoffen durchgeführt wurden. Diese Versuche ergaben, daß beim Eindampfen von je 500 cm^3 der so erhaltenen gesättigten Lösung in einer gewogenen Platinschale keine Gewichtszunahme derselben festzustellen war.

Daraus ergibt sich, daß $\text{In}(\text{OH})_3$ in überschüssigem Ammoniak und in Ammoniumchlorid praktisch unlöslich ist.

In der oben erwähnten Arbeit gibt Thiel an, daß sich $\text{In}(\text{OH})_3$ beim Verglühen zu In_2O_3 nicht vollständig wasserfrei erhalten lasse; nach eigenen Erfahrungen ist das nicht der Fall, wenn man das Oxyd schließlich vor dem Gebläse glüht, wobei entgegen den Angaben von J. Meyer³, nach dem In_2O_3 schon bei 950° flüchtig sein soll, wie auch A. Thiel feststellte, keine Gewichtsabnahme zu bemerken ist.

¹ Stolba, Dingler 198, 1870, S. 223; C. Renz, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 2763; 36, 1903, S. 2751; Z. anorg. Chem. 36, 1903, S. 101; A. Thiel u. H. Kölsch, Z. anorg. Chem. 66, 1910, S. 238; A. Thiel u. H. Luckmann, Z. anorg. Chem. 172, 1928, S. 353.

² R. E. Meyer, Ann. 150, 1869, S. 153; Stolba, a. a. O.

³ J. Meyer, Z. anorg. Chem. 47, 1905, S. 231.

Selbst dann nicht, als wir das Glühen durch eine Stunde fortsetzten. Derartig hoch geglühtes In_2O_3 ist nicht hygroskopisch, selbst bei einstündigem Stehen an der Luft zeigte sich keine Gewichtszunahme. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift:

a) Durch Fällung mit Ammoniak.

Die ammoniumsalzhaltige oder ammoniumsalzfreie Indium(III)-Lösung (Chlorid, Nitrat, Sulfat) wird in der Wärme mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt und so lange im schwachen Sieden erhalten, bis der zuerst flockige Niederschlag dicht wird, dann wird heiß filtriert, mit heißem H_2O sorgfältig gewaschen (bei Gegenwart von NH_4Cl ist In_2O_3 flüchtig!) und der vorgetrocknete Niederschlag samt dem Filter im Porzellan- oder Quarztiegel nach und nach auf Rotglut gebracht und zuletzt etwa $\frac{1}{4}$ Stunde vor dem Gebläse geglüht. Da er nicht hygroskopisch ist, kann er im offenen Tiegel gewogen werden.

b) Durch Fällung mit organischen Basen.

C. Renz⁴ erzielt quantitative Fällung durch Dimethylanilin, Guanidin und Piperidin, ohne daß diese Fällungsmittel besondere Bedeutung erlangt hätten.

Von uns wurden Hexamethylentetramin, Pyridin, Anilin und Phenetidin versucht in der Absicht, mit ihnen eine Trennung des Indiums von anderen Metallen zu erzielen; es zeigte sich jedoch, daß nur die beiden erstgenannten Stoffe Indium vollständig ausfällten. Für Trennungen waren auch sie nicht zu gebrauchen, da sie stets die Begleitelemente mitfällten.

c) Hydrolysenmethoden.

Thiel und Kölsch⁵ verwendeten Kaliumjodid-Kaliumjodat, wobei dichtes $\text{In}(\text{OH})_3$ erhalten wird; da jedoch die Endazidität bei diesem System zur neutralen Reaktion der Lösung führt, so erweist sich das Gemisch für die Trennung der meisten hier in Frage kommenden Metalle als nicht geeignet.

Es lag nahe, die Versuche mit einem anderen Halogenid-Halogenatgemisch fortzusetzen, bei dem eine höhere Endazidität erreicht wird. Das in früheren Fällen bereits mehrfach mit gutem Erfolge angewandte System Bromid-Bromat führt jedoch für Indium zu einer zu hohen Endazidität, so daß immer etwas Indium(III)-ion in Lösung bleibt. Im Hinblick auf die basische Azetatmethode verhält sich Indium ähnlich wie Aluminium, indem es auch nicht quantitativ niedergeschlagen wird. Die Hydrolyse mit Ammoniumnitrit bewirkt wohl quantitative Fällung von sehr feinkörnigem $\text{In}(\text{OH})_3$, doch gelang es trotzdem nicht, das Indium so vom Zink oder von anderen Begleitmetallen zu scheiden.

⁴ C. Renz, a. a. O.

⁵ Thiel u. Kölsch, a. a. O.

Nach noch anderen erfolglosen Versuchen, zu denen auch jene mit Gerbsäure gehörten, fanden wir endlich im Kaliumzyanat ein geeignetes Mittel, die Hydrolyse durchzuführen und das Indium von verschiedenen Metallen mit gutem Erfolge zu trennen.

Die Hydrolyse von In(III) ion mit Kaliumzyanat.

Die schwach saure ammonsalzhaltige oder ammonsalzfreie In(III) lösung, deren Volumen 200—400 cm^3 beträgt, wird mit einigen Tropfen Methylorange und kalt mit so viel 10%iger KCNO -Lösung versetzt, bis die Farbe der Lösung in Gelb umschlägt. Es wird zum Sieden erhitzt, wobei sich In(OH)_3 in dichter Form abscheidet; dieses wird durch Papier filtriert, mit heißem H_2O chlorfrei gewaschen. Der vorgetrocknete Niederschlag wird samt dem Filter in den Porzellantiegel gebracht, nach dem Einäschern des Filters mit der vollen Flamme eines Teclubrenners auf Rotglut erhitzt und das erhaltene, lichtgelb gefärbte In_2O_3 gewogen.

Angewendet wurde eine InCl_3 -Lösung, die in 10 cm^3 0.0555 g In_2O_3 enthielt.

Die Fällung mit Ammoniak	lieferte	0.0556 g In_2O_3
" " " H_2S	"	0.0554 g In_2O_3
" " " Kaliumzyanat	"	0.0556 g In_2O_3

2. Die Bestimmung als Indium(III)sulfid.

Schon die Entdecker des Indiums, Reich und Richter⁶, haben die Bildung von In_2S_3 durch H_2S beobachtet, ebenso hat Cl. Winkler⁷ derartige Untersuchungen durchgeführt. O. Brunck⁸ gibt in seiner Arbeit, die von der Verwendung des Natriumhydrosulfits $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in der Analyse handelt, an, daß man durch Kochen einer Indiumlösung mit diesem Reagens In_2S_3 quantitativ abscheiden könne. Eine neue eingehende Untersuchung über die Abscheidung des In_2S_3 verdanken wir Thiel⁹. Es wird in essigsaurer, ammoniumazetathaltiger Lösung durch H_2S gefällt und das mit ammoniumazetathaltigem H_2O gewaschene Sulfid im H_2S -Strom auf 350° erhitzt, im CO_2 -Strom erkalten gelassen und als In_2S_3 gewogen.

Nach einer Angabe von Sumao Ato und Isaburo Wata¹⁰ soll man Indium auch aus schwach mineralsaurer Lösung als Sulfid abscheiden können. Sie geben aber keine genaue Azidität, wenigstens nach dem uns nur zugänglichen Berichte im Zentralblatt, an, sondern sagen nur, daß es in einer 0.3 n. Lösung nicht vollkommen ausfalle. Durch eigene Versuche wurde festgestellt, daß man In_2S_3 durch H_2S aus

⁶ Reich u. Richter, J. prakt. Chem. 92, 1864, S. 480.

⁷ Cl. Winkler, J. prakt. Chem. 162, 1867, S. 273.

⁸ O. Brunck, Ann. 336, 1904, 281.

⁹ Thiel u. Luckmann, a. a. O.

¹⁰ Isaburo Wata u. Sumao Ato, Chem. Centr., II, 1926, S. 1774.

0.03 bis höchstens 0.05 n. HCl-Lösung vollständig abscheiden könne. Nach unseren Erfahrungen wird die Bestimmung des Indiums als In_2S_3 am besten auf die untenstehende Art durchgeführt.

Durch Fällung von In_2S_3 mit H_2S aus 0.03 bis 0.05 n-salzsaurer Lösung.

Nach Thiel wird die 0.1 g Indium enthaltende, neutrale Lösung mit 30 cm^3 2 n/1-Essigsäure, 10 cm^3 2 n/1-Ammoniak versetzt und auf 100 cm^3 verdünnt. Nach dem Erhitzen zum Sieden wird H_2S bis zum Erkalten eingeleitet.

Man kann nach eigenen Erfahrungen ebenso gut aus 0.03 bis 0.05 n-salzsaurer Lösung fällen, was, wie unten gezeigt wird, für Trennungen von Bedeutung ist.

Thiel¹¹ schreibt zur Weiterbehandlung das Zumischen von etwas Schwefel und das Erhitzen im CO_2 -Strom auf etwa 400° in einem gläsernen Luftbade bis zur Verflüchtigung des Schwefels vor.

Einfacher und sicherer erhitzt man In_2S_3 in einem Strom von trockenem H_2S auf $350\text{--}400^\circ$ im Luftbad und läßt in diesem Gase erkalten. Dabei wird die thermische Dissoziation des H_2S hier, wie schon früher in anderen Fällen¹² zur Erzeugung von reinstem und sehr reaktionsfähigem Schwefel ausgenützt.

Angew.: In_2S_3 0.0199
0.0199
0.0199

Gef.: In_2S_3 0.0200
0.0199
0.0197

Man kann auch das durch Glühen erhaltene In_2O_3 durch Erhitzen im H_2S -Gase auf $350\text{--}400^\circ$ in In_2S_3 glatt überführen und hat so die Möglichkeit einer einfachen Überprüfung seiner Reinheit.

II. Trennungen.

Indium von Zink.

Das Zink ist zweifellos eines der wichtigsten Begleitelemente des Indiums, da dieses hauptsächlich bisher in sulfidischen Erzen gefunden wurde. Bisher versuchte man, die Trennung in der Weise zu bewerkstelligen, daß man von der Schwerlöslichkeit des basischen Indiumsulfits Gebrauch machte¹³. Daß diese Methode nicht zuverlässig ist, wurde bereits von Thiel¹⁴ festgestellt, auf dessen Ausführungen hier nur verwiesen zu werden braucht.

¹¹ Thiel u. Luckmann, a. a. O.

¹² Moser u. Schattner, Chem. Ztg. 45, 1921, S. 758; Moser u. Neusser, Chem. Ztg. 47, 1923, S. 541.

¹³ Bayer, Ann. 158, 1872, S. 372.

¹⁴ A. Thiel, Z. anorg. Chem. 40, 1904, S. 209.

Unsere mit Kaliumzyanat gemachten Erfahrungen zeigen, daß man die beiden Metalle mit diesem Mittel in einfacher und genauer Weise scheiden kann, wobei man bei Vorhandensein von wenig Zink mit einfacher Fällung auskommt. Ist mehr als die zehnfache Menge Zink vorhanden, dann wird die Fällung wiederholt.

Arbeitsvorschrift.

Die schwach saure Lösung beider Metalle wird mit so viel Ammoniumchlorid versetzt, als zur Bildung des Zinkammoniumkomplexes erforderlich ist, was, auf Zink berechnet, die sechsfache Menge ist. Nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange setzt man so viel KCNO zu, daß die Farbe der Flüssigkeit in Gelb umschlägt. Man erhitzt allmählich zum Sieden und filtriert den dichten Niederschlag von $\text{In}(\text{OH})_3$ ab und wäscht heiß aus. Wenn mehr als die zehnfache Menge Zink vorhanden ist, wird der Niederschlag in verdünnter HCl gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast neutralisiert und die Fällung wiederholt. Durch Glühen von $\text{In}(\text{OH})_3$ wie oben erhält man In_2O_3 , das vollständig frei von Zink ist.

In den vereinigten, eingeeengten Filtraten wird das Zink als ZnS bestimmt.

Angew.: In_2O_3 0·0240	Zn 0·0224	Gef.: In_2O_3 0·0247	Zn 0·0223
0·0240	0·0332	0·0243	0·0332
0·0240	0·1110	0·0240	0·1105
0·0240	4·5	0·0243	—
0·0240	4·5	0·0239	—

In den beiden letzten Analysenbeispielen wurde ZnSO_4 nur angenähert eingewogen; das Verhältnis von $\text{In}:\text{Zn}$ war hier ungefähr 1:100.

Indium von Nickel.

Über diese Trennung liegen im Schrifttum keine Angaben vor.

Auch hier führte Kaliumzyanat wie oben zum Ziel, wobei genau derselbe Arbeitsvorgang eingehalten wird. Von Wichtigkeit ist es auch, bei dieser Trennung keinen größeren Überschuß an Zyanat zu verwenden, weil sonst Nickel mitfallen könnte. Bei Verwendung von Methylorange wird dies sicher vermieden.

Angew.: In_2O_3 0·0240	Ni 0·0464	Gef.: In_2O_3 0·0239	Ni 0·0466
0·0176	0·2320	0·0176	0·2324
0·0176	0·0324	0·0177	0·0324
0·0176	2·0	0·0176	—
0·0176	10·0	0·0176	—

Das letzte Beispiel zeigt, daß man so die etwa 500fache Menge Nickel neben Indium richtig finden kann.

Indium von Kobalt.

Auch über diese Trennung sind im Schrifttum keine Angaben zu finden.

Da sich der Kobaltammoniumkomplex als ungeeignet erwies, die Trennung mit KCNO durchzuführen, so mußte nach anderen Möglichkeiten gesucht werden, das Kobalt in Lösung zu halten. Nach verschiedenen Versuchen fanden wir im Kaliumzyanid das geeignete Mittel.

Nach einer älteren Arbeit¹⁵ soll die Fällung des Indiums aus zyanalkalischer Lösung durch Verkochen der überschüssigen Blausäure gelingen, was nach unseren Versuchen nur unvollständig der Fall ist, und überdies ist der so entstehende Niederschlag von $\text{In}(\text{OH})_3$ derartig feinkörnig, daß seine Filtration Schwierigkeiten bereitet. Setzt man jedoch der einen geringen Zyankaliumüberschuß enthaltenden Lösung KCNO zu und kocht auf, dann erhält man quantitative Fällung von $\text{In}(\text{OH})_3$, das zuerst grobflockig und dann dichter, aber gut filtrierbar, ausfällt.

Arbeitsvorschrift.

Zu der mit Na_2CO_3 neutralisierten Lösung beider Salze setzt man so viel KCN, bis sich der anfänglich entstandene Niederschlag gelöst hat, dann erfolgt der Zusatz von wenigen Kubikzentimetern 10%iger KCNO-Lösung. Es wird zum Sieden erhitzt, wenige Minuten darin erhalten, und das ausgefallene $\text{In}(\text{OH})_3$ weiter wie oben behandelt. Ist mehr als die zehnfache Menge Kobalt vorhanden, so wird die Fällung wiederholt.

Auf jeden Fall aber wird das geglühte In_2O_3 in HCl gelöst und die Ammoniakfällung vorgenommen, da es nur so möglich ist, es alkalifrei zu erhalten. In den Filtraten wird das Kobalt aus ammoniakalischer Lösung durch Elektroanalyse bestimmt.

Bei Durchführung der doppelten Fällung kann man nach unseren Erfahrungen die 1000fache Menge Kobalt von Indium vollkommen trennen.

Angew.: In_2O_3 0·0122	Co 0·0192	Gef.: In_2O_3 0·0125	Co 0·0200
0·0122	0·0384	0·0125	0·0394
0·0122	0·0192	0·0122	0·0202
0·0122	2·0	0·0118	—
0·0122	6 0	0·0126	—

Indium von Mangan.

Im Schrifttum finden sich keine Angaben über diese Trennung.

¹⁵ Meyer, Z. anal. Chem. 8, 1869, S. 203.

Alle Versuche, das Indium bei Gegenwart von Mangan zu hydrolysieren, mißlingen trotz vielfacher Abänderung der Fällungsbedingungen, denn es fiel immer eine beträchtliche Menge MnO_2 mit.

Hier halfen wir uns durch Fällung des Indiums mit H_2S , wobei so vorgegangen wurde, wie Thiel die Indiumfällung aus essigsaurer Lösung beschrieben hat.

Arbeitsvorschrift.

Die Indium(III)- und Mn(II)-Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, auf je 100 cm^3 Lösung 30 cm^3 2 *n*-Essigsäure und 10 cm^3 2 *n*-Ammoniak zugefügt, zum Sieden erhitzt und bis zum Erkalten H_2S eingeleitet. Es ist zu betonen, daß das Volumen der Lösung für 10 mg In_2O_3 nicht mehr als 100 cm^3 betragen soll, weil sich sonst In_2S_3 in zu dispersem Zustande abscheidet.

Um sicher zu sehen, ob bei der Fällung des Indiums Mangan mitfiel, lösten wir In_2S_3 in HCl und schieden das Indium dann mit Ammoniak ab. Es zeigte sich in allen Fällen, daß das erhaltene $\text{In}(\text{OH})_3$ reinweiß und das erhaltene In_2O_3 schön lichtgelb gefärbt, also manganfrei, war.

Das im Filtrate befindliche Mangan wurde mit Bromwasser und Ammoniak gefällt und durch Abrauchen mit 2 Gew.-T. NH_4Cl und 1 Gew.-T. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ als MnSO_4 bestimmt.

Hier genügt bei allen Gewichtsverhältnissen von Indium zu Mangan einmalige Fällung.

Angew.: In_2O_3	0·0122	MnSO_4	0·0868	Gef.: In_2O_3	0·0121	MnSO_4	0·0870
	0·0122		0·1736		0·0121		0·1730
	0·0122		0·3472		0·0118		0·3468
	0·0122		0·8680		0·0123		—
	0·0122		20·0 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		0·0120		—

Indium von Aluminium.

Diese Trennung gelingt am besten mit Schwefelwasserstoff, wobei das Aluminium vorteilhaft durch Sulfosalizylsäure in komplexer Lösung gehalten wird; es wird im Wesen so vorgegangen, wie dies bei der Trennung von Fe(III) und Al schon früher ausgeführt wurde¹⁶.

Arbeitsvorschrift.

Die Lösung beider Metalle wird mit Sulfosalizylsäure und mit so viel Ammoniumkarbonat, daß neutrale Reaktion (Methylorange!) eingetreten ist, versetzt. Nach dem schwachen Ansäuern mit Essigsäure wird in die heiße Lösung H_2S eingeleitet. Das Volumen der Lösung soll nicht zu groß sein, weil sonst

¹⁶ Moser u. Irányi, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 679, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1922, S. 679.

In_2S_3 in schlecht filtrierbarer Form ausfällt, es soll für 10 mg In_2O_3 nicht mehr als 100 cm^3 betragen. Das filtrierte und mit Ammoniumazetat gewaschene In_2S_3 wird in verdünnter HCl gelöst und die Fällung als $\text{In}(\text{OH})_3$ mit Ammoniak vorgenommen.

Das im Filtrate befindliche Aluminium wird nach dem Eindampfen der Lösung mit konzentrierter H_2SO_4 bis zum Aufsteigen von SO_3 -Dämpfen erhitzt und als $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit Ammoniak gefällt.

Angew.: In_2O_3	0·0122	Al_2O_3	0·1016	Gef.: In_2O_3	0·0123	Al_2O_3	0·1018
	0·0122		0·1016		0·0124		0·1010
	0·0122		0·1016		0·0122		—
	0·0122		0·2032		0·0120		0·2030
	0·0122		0·4064		0·0124		—
	0·0122		20·0		0·0128		—

Nur bei der letztangeführten Bestimmung, wo ungefähr die 1000fache Menge Aluminium vorhanden war, mußte doppelte Fällung angewendet werden.

Indium von Eisen.

Diese Trennung wurde bereits mehrfach versucht. Die erste derartige Angabe stammt von Meyer¹⁷, der $\text{Fe}(\text{II})$ mit KCN komplex bindet und das Indium aus dieser Lösung durch längeres Kochen abscheidet. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß größere Mengen von Eisen, wie sie bei der Aufarbeitung von indiumhaltigen Mineralien stets vorliegen, nicht vollständig in $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ übergehen. Dennis und Geer¹⁸ behandeln $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ und $\text{In}(\text{CNS})_3$ mit Äther, wobei, wie sie selbst feststellten, immer auch etwas Indium in den Äther übergeht. Thiel¹⁹ versucht FeCl_3 bei 140° zu verflüchtigen, eine Trennung, die wohl präparative, aber wegen ihrer Umständlichkeit weniger analytische Bedeutung besitzt. Endlich sei noch der Methode von Mathers²⁰ gedacht, der geringe Mengen von Eisen durch Fällung mit Nitroso- β -Naphthol abscheidet und so die Trennung vom Indium bewirkt.

Wir wollten auch hier wieder eine Trennung durch Fällung des Indiums mit H_2S aus essigsaurer Lösung durchführen, es zeigte sich jedoch, daß dabei immer etwas FeS mitfiel. Erst als es uns gelang, das Indium aus einer ganz schwach mineral-sauren Lösung durch H_2S vollständig niederzuschlagen, ließ sich diese Trennung nunmehr erfolgreich durchführen, und man kann so selbst große Eisenmengen bei nur einmaliger Fällung glatt vom Indium scheiden.

¹⁷ Meyer, a. a. O.

¹⁸ L. M. Dennis u. J. W. Geer, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 961.

¹⁹ A. Thiel u. H. Kölsch, Z. anorg. Chem. 66, 1910, S. 288.

²⁰ Mathers, Journ. Amer. Chem. Soc. 30, 1903, S. 209.

Arbeitsvorschrift.

Die Lösung von In(III) und Fe(III) wird tropfenweise mit Ammoniak bis zur Bildung eines Niederschlages versetzt und dieser kann in so viel 0.1 *n*-HCl gelöst, daß eine ungefähr 0.03 *n*-HCl-Lösung entsteht (keinesfalls darf sie stärker als 0.05 *n* werden, da sich sonst In₂S₃ nicht quantitativ abscheidet). Nach dem Erwärmen der Lösung auf 70° (Kochen ist zu vermeiden, da sonst partielle Hydrolyse des Fe(III)ions erfolgen könnte) leitet man durch 2 Stunden H₂S ein, filtriert vom In₂S₃, wäscht mit ganz schwach angesäuertem H₂S-Wasser nach, und bestimmt das Indium entweder als In₂S₃ oder nach Lösen desselben in HCl durch Fällung mit Ammoniak.

Das im Filtrate befindliche Eisen wird durch Ammoniak als FeS gefällt und nach dem Lösen in HCl und nach Oxydation durch HNO₃ als Fe₂O₃ bestimmt.

Bei Vorhandensein größerer Eisenmengen wird in stark salzsaurer Lösung durch H₂S zu Fe(II)ion reduziert, der Überschuß an H₂S durch Einleiten von CO₂ entfernt und die Lösung mit Ammoniak neutralisiert. Durch Zusatz von HCl wird wie oben auf eine Azidität von 0.03 *n* gebracht und die Fällung von In₂S₃ mit H₂S vorgenommen, wobei sich dieses eisenfrei abscheidet.

Angew.: In ₂ O ₃ 0.0170	Fe ₂ O ₃ 0.0912	Gef.: In ₂ O ₃ 0.0166	Fe ₂ O ₃ 0.0916
0.0170	0.0912	0.0170	0.0910
0.0170	0.1824	0.0174	0.1828
0.0170	0.4560	0.0173	—
0.0170	0.4560	0.0171	—
0.0170	20.0 FeCl ₃ · 6 H ₂ O	0.0166	—

Indium von Chrom.

Literaturangaben über diese Trennung sind keine vorhanden.

Wenn Chrom als Cr(VI)ion vorliegt, läßt sich die Trennung des Indiums mit Kaliumcyanat glatt durchführen.

Arbeitsvorschrift.

Die nur schwach saure Lösung von In(III) und Cr(VI)ion wird mit einigen Tropfen Methylorange und mit so viel 10%iger KCN-Lösung versetzt, bis die Farbe der Lösung nach Gelb umschlägt. Nach dem Erhitzen zum Sieden scheidet sich dichtes In(OH)₃ ab, das wie oben weiterbehandelt wird.

Das im Filtrate befindliche Chrom wird nach dem Ansäuern mit konzentrierter HCl und Reduktion mit Alkohol zu Cr(III) mit Ammoniak bestimmt.

Nach unseren Erfahrungen genügt selbst bei Vorhandensein von sehr viel Chrom (500mal so viel als Indium) einfache Fällung.

Angew.: In_2O_3	0·0122	Cr_2O_3	0·0178	Gef.: In_2O_3	0·0124	Cr_2O_3	0·0178
	0·0122		0·0898		0·0121		0·0902
	0·0122		0·0898		0·0124		0·0904
	0·0122		6·0		0·0121		—
	0·0122		13·0		0·0121		—

Über andere Trennungen des Indiums wird später berichtet werden.

Der Akademie der Wissenschaften zu Wien sind wir für eine Geldspende, die zum Teil zur Deckung der aufgelaufenen Kosten dieser Arbeit verwendet wurde, zu Dank verpflichtet.

Synthetische Versuche in der Zuckergruppe

(I. Mitteilung)

Über einige Derivate der Fruktose und Laktose

Von

Norbert Fröschl und Julius Zellner

Bearbeitet von Heinz Zak

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

I.

Durch die Untersuchung des Menyanthins¹ und des Bitterstoffes von Galeopsis² war es höchst wahrscheinlich geworden, daß in der Natur Fruktoside häufiger vorkommen, als man bisher angenommen hatte. Freilich wurden diese Körper bisher nur in amorphem Zustande erhalten. Es lag der Gedanke nahe, auf synthetischem Wege zu kristallisationsfähigen Fruktosiden einfacherer Struktur zu gelangen und auf Grund der so gewonnenen Erfahrungen die Synthese der oben erwähnten Naturstoffe anzustreben. Bedenklich war allerdings das Fehlen von Abkömmlingen der Azetohalogenfruktose in den Arbeiten E. Fischers, doch konnte dieser Umstand darauf zurückzuführen sein, daß ein kristallisiertes Azetylderivat der Fruktose damals noch nicht bekannt war.

Königs und Erwig³ beschreiben ein honigartiges Azetylprodukt der Fruktose, welches die beiden Letztgenannten beim Azetylieren mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid erhielten, jedoch konnten sie diesen Sirup nicht zur Kristallisation bringen.

Hudson und Brauns⁴ stellten nach verschiedenen Versuchen sowohl eine kristallisierte Tetraazetylfruktose als auch zwei isomere Pentaazetate⁵ dieses Zuckers her.

Die Azetylierung wurde von den beiden in der Kälte mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure bzw. Zinkchlorid ausgeführt.

Durch Chlorieren der Tetraazetylfruktose als auch der Pentaazetylfruktose mit Phosphorpentachlorid unter Eisküh-

¹ Zellner, Arch. Pharmaz. 1925, Heft 3.

² Zellner, Arch. Pharmaz. 1927, Heft 1.

³ Ber. D. ch. G. 23, S. 672.

⁴ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, S. 2736—2745; Chem. Centr. 1914, S. 604.

⁵ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, S. 1233—1235; Chem. Centr. 1915, S. 322.

lung erhielten die zuletzt genannten Autoren eine kristallisierte Tetraazetylmonochlorfruktose⁶.

Durch Behandlung der β -Tetraazetylfruktose mit Bromwasserstoff-Eisessig erhielten Hudson und Brauns eine äußerst unbeständige Azetobromfruktose, die für weitere Versuche unbrauchbar war⁷.

Da die Azetylierung der Fruktose nach den angegebenen Methoden in manchen Fällen aus unbekannten Gründen mißlingt, stellten wir kristallisierte Tetraazetylfruktose nach einem von uns abgeänderten Verfahren her.

Zur Darstellung der Bromazetofruktose kann der sonst übliche Weg, das β -Tetraazetat in Chloroformlösung mit Phosphorpentabromid zu bromieren, nicht eingeschlagen werden, da die äußerst unbeständige Azetobromverbindung sofort zersetzt wird. Möglicherweise könnte eine Bromierung des Azetofruktzuckers mit flüssigem Bromwasserstoff zum Ziele führen.

Kondensationsversuche mit Azetochlorfruktose mißlingen in den meisten Fällen, da das Halogen nur äußerst schwer abgespalten wird, ein Umstand, den auch Skraup und Kermann bei ihren ähnlichen Versuchen mit Azetochlorglukose feststellen mußten⁸.

Azetochlorfruktose reagiert ebenso mit Phenylhydrazin unter Bildung des Osazons wie die entsprechende Glukoseverbindung. Versuche, eine Azetonitrofruktose zu erlangen, blieben ebenso erfolglos, wie die Kondensationen mit Rhodansilber.

Pyridin liefert mit Azetochlorfruktose ein braunes Öl, das nicht erstarrt und auch mit Goldchlorid und Platinchlorid keine kristallisierten Verbindungen gewinnen läßt, wie sie von Emil Fischer bei der Glukose beschrieben wurden.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung wird Azetochlorfruktose nicht angegriffen.

Verhältnismäßig leicht gelangten wir zu Verbindungen des Fruktosechlorazetats, sowie der Tetraazetyl- und Pentaazetylfruktose mit Äthylmagnesiumjodid, von dem 2 Mol glatt an das Zuckerderivat angelagert werden. Die Additionsprodukte sind äußerst empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit, so daß wir uns zu ihrer Filtration der nebenstehend abgebildeten Apparatur bedienen mußten. Mit Wasser regenerieren diese Körper quantitativ den Azetozucker. Über 80° unter Luftabschluß erwärmt, erfolgt Zersetzung unter Jodabscheidung.

Es gelingt nicht, unter Verwendung dieser Additionsverbindungen zu Fruktosiden zu kommen, ebenso schlugen auch unsere Versuche, das Halogenatom der Azetochlorfruktose direkt zu grignardisieren, fehl.

⁶ Journ. Amer. Chem. Soc. 42, S. 1346–1354; Chem. Centr. 1921, S. 74.

⁷ Journ. Amer. Chem. Soc. 45; S. 2381–2390; Chem. Centr. 1924, S. 1503.

⁸ Monatsh. Chem. 22, 1901, S. 1039, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 116, 1901, S. 1039.

Darstellung der Tetraazetylfruktose.

10 g ganz reine, kristallisierte Fruktose wurde fein zerrieben und im Vakuum bei 50° über Phosphorpentoxyd getrocknet, hierauf in 60 g reinem, trockenem Pyridin gelöst und die Lösung unter Rühren auf -10° abgekühlt. Ohne das Rühren zu unterbrechen, wurden 150 g redestilliertes Essigsäureanhydrid zugesetzt und unter Beibehaltung der angegebenen Temperatur 3 Stunden weitergerührt. Nach eintägigem Stehen im Eisschrank wird durch Eingießen in 2 l Eiswasser zersetzt, das ausgeschiedene zähe Öl mit 100 cm³ Chloroform (oder besser Dichloräthylen) aufgenommen und diese Lösung zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Natriumbikarbonatlösung und schließlich mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen mit Kalziumchlorid fügt man zur Chloroformlösung Petroläther bis zur beginnenden Trübung hinzu und läßt einige Tage im Eisschrank stehen. Das β -Tetraazetat der Fruktose scheidet sich in langen, feinen Blättchen oder Nadeln vom F. P. 130 bis 131° ab. Ausbeute 36—41%. Das den Kristallen manchmal anhaftende Öl wird am besten durch Abpressen zwischen Filterpapier entfernt. Zum Umkristallisieren eignet sich heißer Methylalkohol.

Tetraazetylchlorfruktose.

Nach Hudson und Brauns⁹, die keine Ausbeuten angeben, erhielten wir im besten Falle 60% der berechneten Menge. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol zeigen die farblosen Nadeln den F. P. 108—109°. Läßt man die Azetochlorfruktose aus Benzol kristallisieren, so erhält man zwar große Prismen, die aber gelb gefärbt und nur schwer zu reinigen sind¹⁰.

Azetochlorfruktose und Phenylhydrazin.

2 g essigsaures Phenylhydrazin, in Alkohol gelöst, werden mit 1 g Azetochlorfruktose 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser gefällt und der entstandene rotbraune Niederschlag mit heißem Wasser zur Entfernung des essigsauren Phenylhydrazins gewaschen und filtriert. Aus heißem 50%igem Alkohol schieden sich nach dem Umkristallisieren gelbbrote Blättchen ab, die am F. P. 206° als Glukosazon erkannt wurden.

Azetochlorfruktose und Pyridin.

3 g Azetochlorfruktose bleiben, in 10 cm³ Pyridin gelöst, 1 Tag bei Zimmertemperatur stehen. (Das käufliche Pyridin wurde zur Reinigung in einem Blechgefäß 2 Stunden mit Kaliumpermanganat gekocht, nach Verschwinden der Färbung abdestilliert und mit Phosphorpentoxyd getrocknet.) Die Lö-

⁹ Journ. Amer. Chem. Soc. 42, S. 1846; Chem. Centr. 1921, S. 74.

¹⁰ Diss. Richling, Wien 1926.

sung der Tetraazetylchlorfructose in Pyridin verfärbte sich nach etwa 3 Stunden und wurde gelbbraun. Nach eintägigem Stehen entfernt man das überschüssige Pyridin durch Aus-

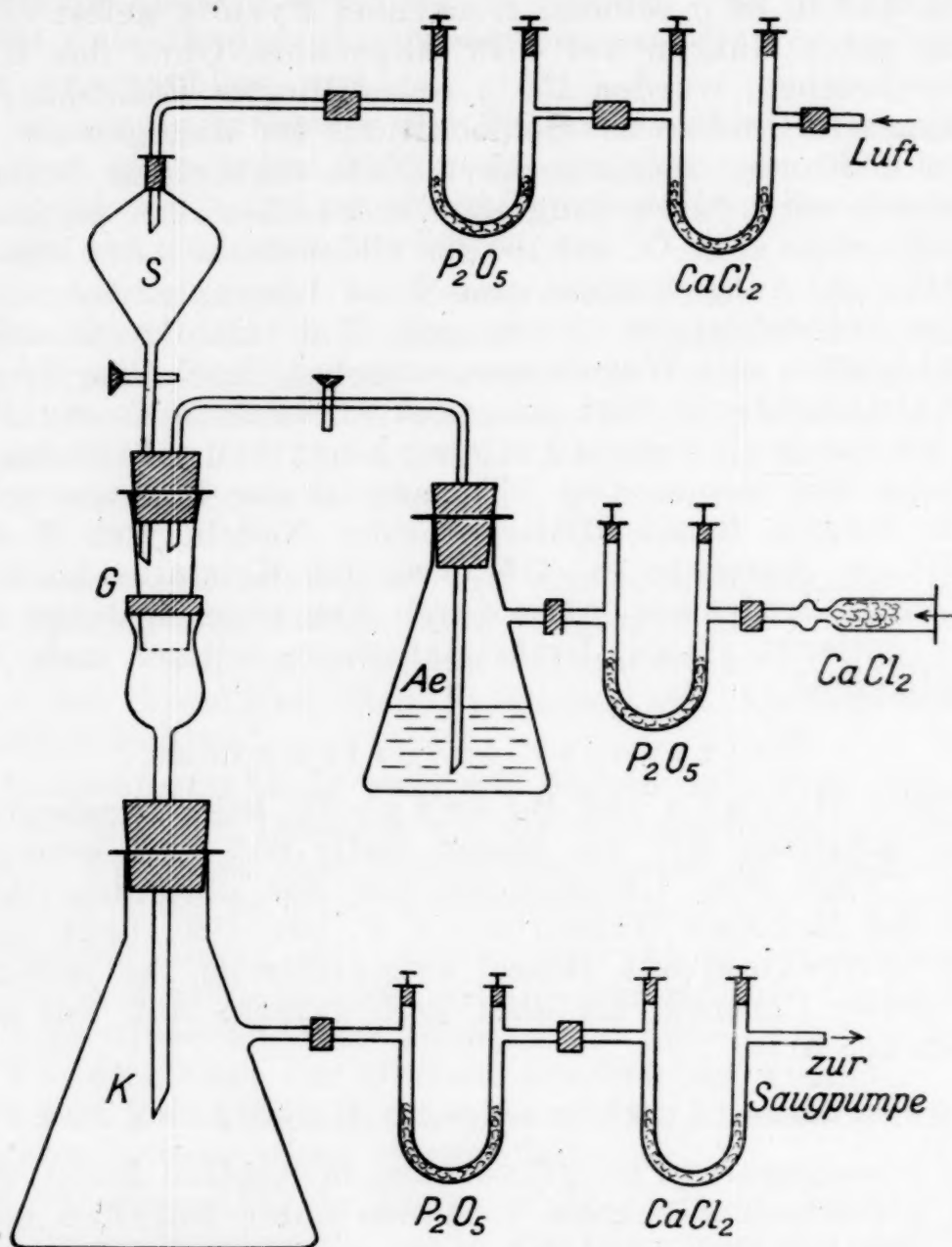


Fig. 1.

S = Schütteltrichter, K = Saugkolben, G = Glasgoochtiigel,
 Ae = Saugflasche mit absolutem Äther.

Im Schütteltrichter S befindet sich die zu filtrierende Substanz. Am besten führt man die Reaktion gleich in diesem Schütteltrichter aus. Der Hahn des Trichters wird geöffnet und an der Pumpe leicht gesaugt. Zum Waschen schließt man den Hahn des Schütteltrichters und öffnet den Absperrhahn der Waschflasche. Die U-Röhren werden natürlich an Stativen aufgehängt, die in der Zeichnung weggelassen wurden.

schütteln mit wenig verdünnter Schwefelsäure und läßt den mit Äther aufgenommenen braunen Sirup im Eisschrank stehen. Es bildete sich trotz vieler Versuche keine Kristallisation, sondern das Reaktionsprodukt blieb ölig. Auch beim Fällen des in wenig sehr verdünnter Salzsäure gelösten Sirups

mit Gold- bzw. Platinchloridlösung wurde kein brauchbarer Niederschlag erhalten.

Azeto-chlorfruktose und Äthylmagnesiumjodid.

2 g reines Magnesiumpulver und 25 g Äthyljodid werden in 100 cm³ trockenem Äther gelöst, worauf man von einem eventuellen geringen Bodensatz abgießt. Zu der mit Eis gekühlten Lösung von Äthylmagnesiumjodid läßt man eine trockene ätherische Solution von 2 g Tetraazetylchlorfruktose in 10 cm³ absolutem Äther langsam unter häufigem Umschütteln und Kühlen mit Kältemischung zufließen. Es entsteht sofort ein gallertiger Niederschlag — das gewünschte Kondensationsprodukt —, das aber bei geringstem Feuchtigkeitszutritt sich zersetzt und wieder auflöst. Der Niederschlag wird mit der abgebildeten Apparatur unter Ausschluß von wasserdampfhal-tiger Luft filtriert, mit Äther jodfrei ausgewaschen und über Phosphorpentoxyd bei 10 mm und 40° getrocknet. Von einer C-H-Bestimmung wurde Abstand genommen, da die Substanz in-folge ihrer hygroskopischen Eigenschaften äußerst schwer ein-zuwägen ist, zumal sie unter Zusatz von Chromaten verbrannt werden müßte. Die Bestimmung des Halogens nach Carius und des Magnesiums durch Abglühen ergab, daß dieser Kör-per, ebenso wie die später beschriebenen, aus einem Mol Zuckerderivat und zwei Molen Äthylmagnesiumjodid besteht.

0.2114 g Substanz gaben 0.0227 g MgO
 0.7231 g " " 0.0788 g MgO
 0.1539 g " " 0.1288 g Halogensilber.

Ber. für $C_{18}H_{20}O_{19}ClJ_2Mg_2 = C_6H_7O_5(C_2H_3O)_4 \cdot Cl + 2 C_2H_5MgJ$:

Mg 6.59, J + Cl 39.79%.

Gef.: Mg 6.48, Mg 6.57, Cl + J 39.50%.

Mit Wasser und Salzsäure wird Azeto-chlorfruktose rück-gebildet. In absolutem Äthylalkohol löst sich die Verbindung mit roter Farbe, ohne daß die Bildung von Äthylfruktosid be-obachtet werden konnte.

Tetraazetylfruktose und Äthylmagnesiumjodid.

Die Darstellung des Additionsproduktes erfolgte mit den gleichen Mengen in genau derselben Weise wie die Gewinnung des vorher Beschriebenen. Das Jodid in dieser Verbindung wurde nach Carius bestimmt, läßt sich aber auch durch Zersetzung mit salpetersäurehaltigem Wasser und Silbernitrat quantitativ erfassen.

0.2912 g Substanz gaben beim direkten Glühen 0.0328 g MgO
 0.1137 g " " 0.0752 g AgJ.

Ber. für $C_6H_8O_6(C_2H_3O)_4 + 2 C_2H_5MgJ = C_{18}H_{30}O_{10}$: Mg 6·86, J 35·82%.
 Gef.: Mg 6·79, J 35·65%.

Durch Lösen in verdünnter Salzsäure wird wieder Tetraazetylfruktose erhalten.

Fruktosepentaazetat und Äthylmagnesiumjodid.

Das hiezu notwendige Fruktosepentaazetat wurde nach der Vorschrift von Hudson und Brauns¹¹ dargestellt und, wie vorstehend beschrieben, weiter verarbeitet. Zur Analyse diente die über Phosphorpentoxyd (12 mm bei 50°) getrocknete Substanz.

0·2161 g Substanz ergaben beim direkten Glühen 0·0227 g MgO

0·2991 g „ „ 0·1866 g AgJ.

Ber. für $C_6H_7O_6(C_2H_3O)_5 + 2 C_2H_5MgJ = C_{20}H_{32}O_{11}Mg_2J_2$: Mg 6·48, J 33·82%.

Gef.: Mg 6·34, J 33·72%.

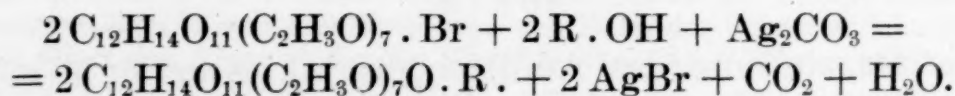
Durch verdünnte Säure wurde reines Fruktosepentaazetat regeneriert.

Die Analysenwerte fielen wegen der Schwierigkeiten bei der Einwaage durchwegs etwas zu nieder aus.

II.

Außer dem Laktal und seinem Abkömmling, einem Thio-phenollaktosid und einem Tetradekaazetylderivat eines Tetrasaccharides, welches durch Zusammentreten von 2 Molekülen Heptaazetylaktose entstand, sind bis jetzt keine Laktoside bekannt geworden.

Wir versuchten nun, die leichte Abspaltbarkeit des Broms in der Azetobromlaktose — wie sie bei den Arbeiten über das Laktal erkannt wurde — zur Synthese von Glykosiden der Laktose mit Terpenalkoholen, Phenolen, mehrwertigen Alkoholen, Purinkörpern und Alkaloiden anzuwenden, da die E. Fische'sche Methode, den Zucker mit dem Aglykon in Gegenwart von Salzsäure zu kuppeln, nur nicht kristallisierte Produkte ergibt, die aus Isomeren bestehen. Die Reaktion läßt sich in nachstehender Gleichung ausdrücken:



Die Ausbeuten bei einigen der beschriebenen Umsetzungen leiden durch die Uneinheitlichkeit des Ausgangsmaterials, der Azetobromlaktose. Wir erhielten bei deren Darstellung aus trockenem Milchzucker mit Azetylbromid nach Ditmar¹²

¹¹ Journ. Amer. Chem. Soc. 37, S. 1283; Chem. Centr. 1915, S. 322.

¹² Monatsh. Chem. 23, 1902, S. 865, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 111, 1902, S. 865.

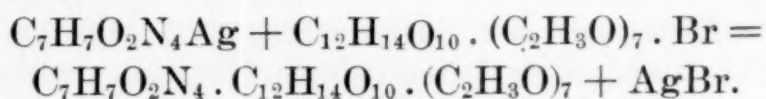
zwei Produkte, eines, das kristallisierte und bei 138—139° schmolz, und ein amorphes vom Schmelzpunkte 110—115°. Auch beim Bromieren nach Emil Fischer¹³ in Bromwasserstoff-Eisessiglösung entstanden zwei Modifikationen, von denen die amorphe, bei 110—115° schmelzende, weitaus überwog. In beiden Fällen dürfte das amorphe Derivat aller Wahrscheinlichkeit nach ein Abkömmling der Neolaktose (Galaktosido-Altrose) sein, die Kunz und Hudson¹⁴ aus der isomeren Heptaazetylchlorlaktose¹⁵ auch rein gewinnen konnten. Die Uneinheitlichkeit der Azetobromlaktose wird ja weiters auch dadurch bewiesen, daß die Verbindung, aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert, variable Schmelzpunkte zeigt.

Geht man zur Darstellung der Azetobromlaktose von den schon länger bekannten α - oder β -Oktazetaten¹⁶ aus, so erhält man in beiden Fällen die gleiche β -Heptaazetylhalogenlaktose, ein infolge der angewendeten Reagenzien nicht verwunderliches Beispiel von Waldenscher Umkehrung. Erst durch Abänderung des Verfahrens von Schmöger¹⁶, bei dessen wortgetreuer Ausführung reichlich Nebenprodukte — wahrscheinlich niedriger azetylierte Körper — entstehen, erzielten wir bedeutend bessere Ausbeuten.

Thymol und Geraniol verbinden sich nicht mit Azetobromlaktose, sondern es entsteht ausschließlich Tetradekaazetyltetrasaccharid, neben wenig Heptaazetyllaktose, letztere infolge der verseifenden Wirkung des bei der Reaktion gebildeten Wassers. Das Tetradekaazetyl-tetrasaccharid schmilzt nach oftmaligem Umkristallisieren bei 75° (E. Fischer gibt keinen F. P. an), die Heptaazetyllaktose bei 84°.

Guajakol setzt sich mit Azetobromlaktose und Silberkarbonat zu einem zähen Öl um.

Purinverbindungen der Laktose kann man nach den von Emil Fischer und Helferich¹⁷ für Monosaccharide ausgearbeiteten Verfahren als Azetylglykoside unschwer herstellen, diese aber bestätigten bei der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak unsere durch die Erfahrungen mit den analogen Monosaccharidkörpern bestärkten Befürchtungen, indem sie sich nur zu öligen Körpern spalten ließen. Die Umsetzung z. B. mit Theophyllin drückt nachfolgende Bruttogleichung aus:



¹³ Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 2530; Kohlehydrate II, S. 227.

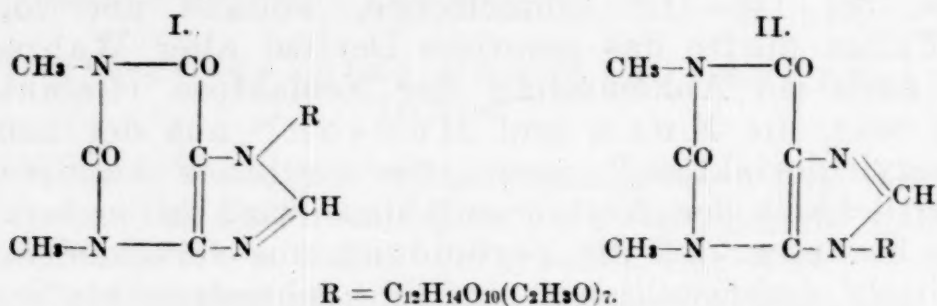
¹⁴ Journ. Amer. Chem. Soc. 48, S. 1978—1984; Chem. Centr. 1926, S. 2414.

¹⁵ Skraup und Kremann, Monatsh. Chem. 22, 1902, S. 384, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 110, 1902, S. 331, und Bodard, ebenda 23, 1902, S. 1, bzw. 111, 1902, S. 1.

¹⁶ Alpha-Oktazetat, siehe Schmöger, Ber. D. ch. G. 25, 1892, S. 1452; Beta-Oktazetat, Hudson und Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, S. 1270—1275; Chem. Centr. 1913, S. 321.

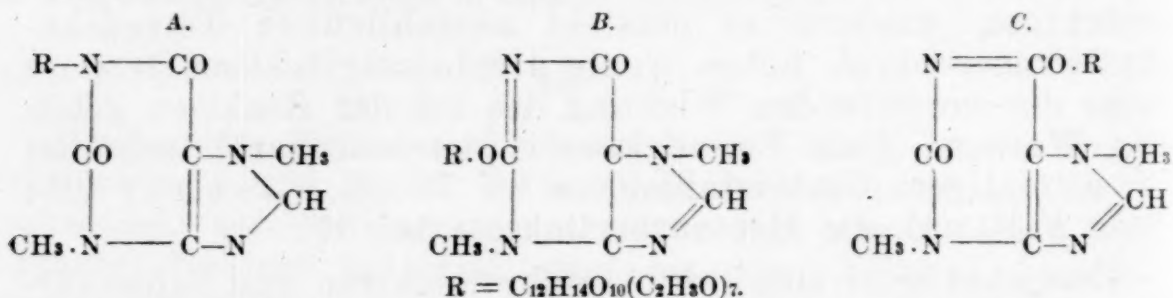
¹⁷ Ber. D. ch. G. 47, 1914, S. 210; Kohlehydrate II, S. 137.

Da beim Theophyllin alle Wasserstoffatome des Pyrimidinkerns durch Methyl ersetzt sind, so kann die Bindung des Azetylzuckers nur am Stickstoff im Imidazolring erfolgen, wobei zwei Isomere denkbar sind.



Da die Methylierung des Theophyllins über das Silber-salz zum Kaffein führt, halten wir die Formel I für wahrscheinlicher. Die Verbindungen der Monosaccharide mit Theobromin beschreibt E. Fischer¹⁷ als viel unbeständiger gegenüber den analogen Theophyllinverbindungen, welche Tatsache bei der Laktose in erhöhtem Maße festzustellen ist.

Die Anlagerung des Azetylzuckerrestes kann beim Theobromin nur an den Pyrimidinring, u. zw. entweder an den Stickstoff (siehe Formel A) oder an die Sauerstoffe 2 bzw. 6 erfolgen (Formel B und C).



Unsere Versuche, Theobromin mit Azetobromlaktose zu verbinden, führten — vielleicht eben wegen der gegenüber dem Theophyllin am anderen Kern erfolgenden Substitution — trotz verschiedenartiger Wiederholung zu keinem kristallisierten Körper.

Die Laktoside des Zyans, Rhodans und des Sukzinimids konnten wir nach vielen negativ verlaufenen Versuchen in Form der durchwegs schön kristallisierten Azetylverbindungen darstellen, welche aber bei der Verseifung mit methylalkoholischem Ammoniak nur Öle ergaben, die selbst nach wochenlangem Stehen in Eis nicht erstarrten. Die Azetorhodanlaktose addiert nicht wie die analoge Glukoseverbindung Alkohol, wobei ein Derivat des Thiourethans entstehen müßte; ebenso führt auch die Entschwefelung zu keinem Ergebnis. Die Umsetzung der Silberverbindungen des Zyans, Rhodans und Sukzinimids verläuft mit Azetobromlaktose bedeutend träger als mit der entsprechenden Glukoseverbindung, so daß man mehrere Stunden in siedendem Xylol erhitzen muß, um das Brom vollständig abzuspalten. Während sich die Mono-

saccharide in Form ihrer Azetohalogenderivate leicht mit mehrwertigen Alkoholen verbinden, führt die Umsetzung der Azetobromlaktose mit Glykol oder Glykolsäurebutylester nicht zu den gewünschten Kondensationsprodukten, sondern läßt nur das schon erwähnte Tetradeka-azetyl-tetrasaccharid entstehen. Als wir Morphin auf gleiche Weise mit Azetobromlaktose verbinden wollten, konnten wir wohl eine Reaktion beobachten — dafür sprach, daß der Rückstand bromfrei war, ohne daß Heptaazetyllaktose nachgewiesen werden konnte —, das Reaktionsprodukt war aber auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringen.

Schließlich übertrugen wir noch die in vorhergehenden Arbeiten mit Fruktose durchgeführten Versuche, zu Anlagerungsverbindungen von Grignardschen Körpern an den Azetylzucker zu kommen, auf das Oktazetat und die Azetobromverbindung der Laktose. Dieses Disaccharid addiert ebenso wie die Monosaccharide nur zwei Mol Methyl- bzw. Äthylmagnesiumjodid. Diese Verbindungen werden durch geringste Spuren Feuchtigkeit zersetzt und liefern bei der Zerstörung mit Wasser das Ausgangsmaterial (Oktazetyl- oder Azetobromlaktose) quantitativ zurück. Ebenso wie bei der Fruktose lassen sich auch hier die Methylmagnesiumjodid-Anlagerungskörper mit Methylalkohol nicht zu Methylglykosiden umsetzen.

Mit Pyridin ergibt Azetobromlaktose ein unbrauchbares Öl. Wir möchten hier noch besonders auf die außerordentliche Empfindlichkeit aller von uns dargestellten Verbindungen gegen verdünnte Mineralsäuren aufmerksam machen. Aus diesem Grunde konnten wir bei der Verseifung der Azetylkörper mit Bariumhydroxyd den überschüssigen Baryt nicht mit Schwefelsäure fällen, da Spuren eines Säureüberschusses sofort eine weitgehende Zersetzung verursachen.

Darstellung der Oktazetyllaktose.

Das Verfahren von Schmöger (s. o.), ebenso die Azetylierung — unter Zusatz von wenig Schwefelsäure — mit Essigsäureanhydrid in der Kälte oder mit Pyridin und Essigsäureanhydrid liefern ganz unbefriedigende Ausbeuten an Kristallen. Wir gingen daher so vor: 100 g Handelsmilchzucker (der zu etwa 90% aus dem Monohydrat der α -Laktose besteht) wurden fein gepulvert, gesiebt und 6 Stunden bei 130—135° getrocknet, hierauf mit 100 g wasserfreiem Natriumazetat innig gemengt und mit 500 cm³ Essigsäureanhydrid sehr langsam am Luftbade unter Rühren auf 110° bis zur Lösung erhitzt. Es ist wesentlich, diese Temperatur genau einzuhalten. Die schwach braun gefärbte Flüssigkeit wurde noch heiß, unter Rühren in 5 l Eiswasser eingegossen, wobei das gebildete Azetat als harzige Masse ausfiel. Nach 2 Stunden Rühren (zur Zersetzung

des Anhydrids) wird die wässrige Flüssigkeit abgegossen und die honigartige Masse mit 200 cm^3 Alkohol angeteigt, wobei sie bald kristallinisch erstarrt. Nach je zweimaligem Umkristallisieren aus wenig Eisessig, dann aus heißem Alkohol kristallisiert die reine Oktazetyllaktose in großen Prismen, die bei $90\text{--}91^\circ$ schmelzen. Eine weitere Portion läßt sich aus den Mutterlaugen mit Wasser ausfällen. Ausbeute etwa 62% der Theorie.

Heptaazetylbromlaktose

wurde nach E. u. H. Fischer¹⁸ dargestellt (Ausbeute 80%), zur Reinigung aber nicht, wie angegeben, aus Alkohol, sondern mit viel weniger Verlusten aus Benzol mit wenig Ligroin umkristallisiert. Das von den Rohkristallen durch scharfes Absaugen abzutrennende Öl, das nebenbei entsteht, geht durch Umfällen mit Wasser in eine amorphe, kreidige Substanz vom F. P. $110\text{--}115^\circ$ über, wahrscheinlich Heptaazetylbromneolaktose. Die Bromierung nach Ditmar mit Azetylbromid ist weniger zu empfehlen.

Heptaazetylmenthollaktosid.

10 g reine, über Phosphorpentoxyd (bei 100° und 15 mm) getrocknete Azetobromlaktose und 25 g trockenes *l*-Menthol werden in 80 cm^3 Chloroform (über Phosphorpentoxyd destilliert) gelöst und nach Zusatz von 5 g Silberkarbonat vier Stunden geschüttelt. Das hiezu verwendete Silberkarbonat muß frisch gefällt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum bei erhöhter Temperatur über Phosphorsäureanhydrid getrocknet werden. Nach dreistündigem Schütteln hat die lebhafte Kohlensäureentwicklung aufgehört. Schließlich werden die Silbersalze abgesaugt und mit wenig Chloroform, dann mit Äther nachgewaschen. Sodann wurde das unveränderte Silberkarbonat aus dem Niederschlage durch Salpetersäure herausgelöst und die Vollständigkeit der Umsetzung durch Wägen des zurückgebliebenen Silberbromids kontrolliert.

Gef.: 2.6782 g AgBr

Ber.: 2.7273 g AgBr bei Verwendung von 10.1643 g Azetobromlaktose.

Das Filtrat, welches das Kondensationsprodukt enthält, wurde mit 200 cm^3 Petroläther versetzt und drei Stunden in einer Kältemischung bei -17° belassen. Hiedurch vermeidet man die Vertreibung des überschüssigen Terpenalkohols mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation, wobei — wahrscheinlich durch hydrolytische Spaltung — die Ausbeute immer äußerst verschlechtert wird. Nun schied sich ein zähes Öl aus, das

¹⁸ B. D. ch. G. 43, 1910, S. 2530, Kohlehydrate II, S. 227.

nach dem Abgießen der Flüssigkeit nochmals in Chloroform gelöst und mit Petroläther gefällt wurde. Das Öl riecht nicht mehr nach Menthol; es wurde im Vakuumexsikkator getrocknet, wo es zu einer glasigen Masse erstarrte. Nach dem Trocknen wurde es in Alkohol gelöst und auf -20° abgekühlt, dann wieder auf Zimmertemperatur erwärmt, abermals abgekühlt und diese Operation vier- bis fünfmal wiederholt, wobei die Löslichkeit in Alkohol stark abnahm. Dabei schied sich das Azetylmenthollaktosid in sehr schönen, nadelförmigen Kristallen ab, die oft traubenförmige Büschel bildeten. Die Substanz ist in Alkohol, Chloroform, Benzol leicht — schwerer in Äther — sehr schwer in Wasser und Petroläther löslich. F. P. = 92° . Fehlingsche Lösung wird von ihr auch nach kurzem Kochen nicht reduziert. Zur Analyse wurde sechsmal aus Alkohol umkristallisiert und im Vakuum (bei 50° über Phosphorpentoxyd durch drei Stunden) getrocknet.

4.075 mg Substanz gaben 2.555 mg H_2O und 8.292 mg CO_2 .

5.240 mg " " 3.376 mg H_2O " 10.681 mg CO_2 .

Ber. für $C_{36}H_{54}O_{18}$ (774.44): C 55.78, H 7.03 %.

Gef.: C 55.50, H 7.18 %; C 55.59, H 7.21 %.

Zur optischen Bestimmung diente analysenreine Substanz in alkoholischer Lösung.

0.1614 g drehten 2.5° Ventzke = -0.8655 Kreisgrade.

$$[\alpha]_D^{20} = -\frac{0.8655 \cdot 100}{0.1614} = -53.62^{\circ}$$

Die Ausbeute betrug im günstigsten Falle 32% der berechneten Menge, wohl wegen der Uneinheitlichkeit des Ausgangsmaterials, der Azetobromlaktose.

Menthollaktosid.

5 g des Azetylkörpers wurden in 70 cm^3 heißem Alkohol gelöst, die Lösung in eine ebenfalls heiße Solution von 20 g kristallisiertem Bariumhydroxyd eingegossen und das Gemisch eineinhalb Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dabei entsteht ein breiiger Niederschlag, der jedoch bald wieder verschwindet. Nun fällten wir nicht mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte das Barium als Sulfat, sondern leiteten in die kochende Lösung Kohlensäure ein und schieden auf diese Weise den größten Teil des Bariums als Karbonat aus.

Nach dem Abfiltrieren engten wir das Filtrat unter vermindertem Druck bei 50° ein und ließen es, da die Flüssigkeit stark schäumte, tropfenweise in den evakuierten Kolben einfließen, der in ein Wasserbad von 50° eintauchte.

Als das Lösungsmittel vollkommen abgedampft war, blieb ein glasiger Rückstand, der neben dem Menthollaktosid auch noch ungefälltes Bariumhydroxyd enthielt.

Wir behandelten daher den getrockneten Rückstand mit absolutem Alkohol und trennten so das Laktosid vom Baryt.

Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit absolutem Alkohol nachgewaschen, das Filtrat dann unter vermindertem Druck eingedampft und die zurückbleibende amorphe Masse mit destilliertem Wasser aufgenommen.

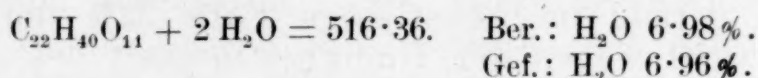
Aus dieser wässerigen Lösung resultierten nach einigen Tagen seidenglänzende Nadeln des Menthollaktosids. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Wasser umkristallisiert. Die reine Substanz schmilzt scharf bei 182°.

Wir zogen die Fällung mit Kohlensäure der Abscheidung des Baryts mit Schwefelsäure deshalb vor, weil das Laktosid — wie wir bei früheren Versuchen erkannten — äußerst empfindlich gegen Mineralsäuren ist.

Die Anwendung eines Indikators zur Vermeidung eines Überschusses von Säure erwies sich als unbrauchbar, da derselbe vom Laktosid nicht zu trennen war. Ein Bariumsalz des Menthollaktosids konnten wir trotz vieler Versuche nicht erhalten. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug 2.5 g, was ungefähr 60% der berechneten Menge entspricht.

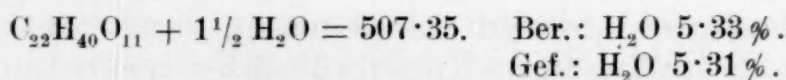
Die Verbindung kristallisiert mit zwei Mol Wasser, welches erst bei 120° weggeht, wobei die Verbindung eine Zersetzung erleidet; daher konnten wir zur Elementaranalyse nur wasserhaltige Substanz verwenden.

0.5213 g lufttrockene Substanz verloren bei vierstündigem Trocknen (über P₂O₅ bei 180° und 12 mm Druck) 0.0363 g an Gewicht.

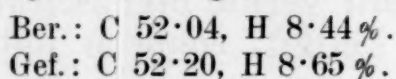


Zur Analyse verwendeten wir die bei 115° getrocknete Substanz, die noch eineinhalb Mol Wasser enthielt.

0.6140 g Substanz verloren beim vierstündigem Trocknen über P₂O₅ bei 115° 0.0326 g an Gewicht.



3.202 mg Substanz gaben 2.474 mg H₂O und 6.129 mg CO₂.



Das Menthollaktosid löst sich äußerst leicht in Wasser und warmem Alkohol, leicht in Chloroform und Azeton, schwer in Äther und Petroläther.

Fehlingsche Lösung wird nicht reduziert, Spuren von Mineralsäuren rufen eine hydrolytische Spaltung hervor.

Das Laktosid schmeckt bitter und zusammenziehend, etwas an Menthol erinnernd.

Infolge der leichten Löslichkeit in Wasser wäre die Ver-

bindung vielleicht für physiologische Untersuchungen geeignet.

0.1947 *g* dieser Verbindung drehten im 1-*dm*-Rohr bei 18° und Na-Licht in wässriger Lösung 1.64° Ventzke = 0.5677 Kreisgrade.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{0.5677^\circ \cdot 6.5930}{1.1 \cdot 0.140 \cdot 0.1947} = 28.04^\circ.$$

Azetobromlaktose und Glykol.

45 *g* frisch destilliertes Äthylenglykol und 10 *g* reine Azetobromlaktose wurden unter Zusatz von reinem, frisch gefälltem und vorsichtig getrocknetem Silberkarbonat in einer Liebigschen Ente, deren Öffnungen mit Chlorkalziumröhren verschlossen waren, geschüttelt. Bald trat stürmische Kohlensäureentwicklung ein, die nach vier Stunden aufhörte. Es wurde noch eine Stunde geschüttelt und dann von den Silber-salzen abgesaugt, die wir mehrmals mit Alkohol extrahierten. Die vereinigten Filtrate wurden unter vermindertem Druck bei 50° eingedampft und der glasige Rückstand in 50%igem Alkohol gelöst. Nach vier Tagen schied sich das Kondensa-tionsprodukt in schuppenförmigen, nicht deutlich kristallini-schen Blättchen ab, die wir durch mehrmaliges Umkristalli-sieren aus verdünntem Alkohol reinigten. Die Substanz schmilzt sehr niedrig (F. P. 64–65°) zu einer gelblichen Flüssigkeit. Die Ausbeute betrug bei mehreren Versuchen 3–3.5 *g*, also ungefähr 35% der berechneten Menge. Das Hepta-azetylglykollaktosid ist in Alkohol, Chloroform sehr leicht, schwerer in Wasser und Azeton löslich, fast unlöslich in Ligroin. Fehlingsche Lösung wird selbst beim Kochen nicht reduziert, verdünnte Mineralsäuren rufen eine Zersetzung der Verbindung hervor.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 40° getrocknet, wo-bei kaum eine Gewichtsabnahme zu verzeichnen war.

6.430 *mg* Substanz gaben 3.560 *mg* H₂O und 11.717 *mg* CO₂.

Ber. für C₂₈H₄₀O₁₉ (680.32): C 49.39, H 5.93%.

Gef.: C 49.67, H 6.19%.

(Die optische Bestimmung wurde in alkoholischer Lösung im 1-*dm*-Rohr bei Na-Licht und 20° ausgeführt.)

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.3185^\circ \cdot 5.3670}{1.0 \cdot 8257 \cdot 0.3281} = -6.31^\circ.$$

Zur Verseifung der Azetylgruppen wurden 3 *g* der Ver-bindung in 20 *cm*³ Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 12 *g* kristallisiertem Bariumhydroxyd in 200 *cm*³ Wasser versetzt und dieses Gemisch eine Stunde am Rückflußkühler gekocht, wobei die anfangs entstehende Trübung wieder verschwin-det. Der Baryt wurde mit Kohlensäure abgeschieden und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Als Rück-

stand blieb ein Öl, das, in Wasser gelöst, nicht fest wurde und daher nach der üblichen Methodik nicht weiter bearbeitet werden konnte.

Azetobromlaktose und Glykolsäurebutylester¹⁹.

10 g frisch destillierter Ester und 3 g Azetobromlaktose wurden mit 5 g Silberkarbonat drei Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nach dem Absaugen der Silbersalze und Eingießen des Filtrats in Eiswasser fiel ein zäher Sirup aus, den wir in Alkohol lösten und nach einigem Stehen kristallinisch erhielten. Die Untersuchung ergab aber, daß keine Kondensation mit dem Ester eingetreten war, sondern — wie weiter unten ausgeführt wird — sich ein Gemisch von Heptaazetyllaktose und Tetradeka-azetyl-tetrasaccharid gebildet hatte.

Azetobromlaktose und Geraniol

wurden in gleicher Weise in Reaktion gebracht, wie es bereits früher bei der Azetomentholzuckerverbindung beschrieben wurde. Auch hier blieb die Kondensation aus, und es entstanden dieselben Produkte wie im vorhergehenden Falle.

Azetobromlaktose und Thymol.

10 g Azetobromlaktose, 5 g Silberkarbonat und 20 g Thymol wurden in 80 cm³ trockenem Chloroform vier Stunden geschüttelt und in bekannter Weise weiter verarbeitet. Nach dem Entfernen des Thymols durch Wasserdampfdestillation blieb eine sirupöse Masse zurück, die nach zweitägigem Stehen im Eisschrank erstarrte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir ebenso wie bei Geraniol und Glykolsäurebutylester kleine Nadeln vom F.P. 75°, deren Elementaranalyse auf das gewünschte Kondensationsprodukt nicht stimmte. Die Analyse des aus den Versuchen mit Thymol erhaltenen Körpers ergab:

5.053 mg Substanz gaben 2.700 mg H₂O und 9.148 mg CO₂.

Gef.: C 49.37, H 5.98 %.

Beim Geraniolversuch:

3.636 mg Substanz gaben 1.976 mg H₂O und 6.611 mg CO₂.

Gef.: C 49.59, H 6.05 %.

Beim Versuch mit Glykolsäurebutylester:

4.032 mg Substanz gaben 2.236 mg H₂O und 7.290 mg CO₂.

Gef.: C 49.31, H 6.20 %.

¹⁹ Von den Wackerwerken, München, freundlichst zur Verfügung gestellt.

Die berechneten Werte für Heptazetyllaktose, $C_{26}H_{36}O_{18}$ (636·29), sind:

C 49·03, H 5·70 %.

für Tetradekaazetyl-Tetrasaccharid, $C_{52}H_{70}O_{35}$ (1254·56): C 49·74, H 5·62 %.

Obwohl also die Analysen keine Entscheidung zwischen beiden Körpern zulassen, möchten wir doch annehmen, daß das bereits von Emil Fischer dargestellte Azetotetrasaccharid²⁰ vorliegt, da die Eigenschaften vollkommen übereinstimmen.

Die angewendeten Alkohole bzw. Phenole wurden in den eben beschriebenen drei Fällen quantitativ zurückerhalten.

Guajakol und Azetobromlaktose.

5 g Azetobromlaktose wurden in 15 g frisch destilliertem Guajakol aufgelöst und mit 3 g Silberkarbonat 5 Stunden auf der Maschine geschüttelt, wobei sich das Brom vollständig abspaltete, wie durch eine Halogensilberbestimmung festgestellt werden konnte. Das überschüssige Guajakol wurde mit Wasserdampf abgetrieben, als Rückstand blieb ein bromfreies Öl, das nicht mehr nach Guajakol roch, aber nicht mehr zum Erstarren gebracht werden konnte.

Azetobromlaktose und Vanillin.

10 g Azetobromlaktose wurden in 50 cm³ Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 7·4 g Vanillin in 24·4 cm³ 2 n. Natronlauge geschüttelt. Nach 2 Stunden war die wässrige Schicht schwarzbraun geworden. Das Schütteln wurde unterbrochen und im Scheidetrichter die wässrige Schicht vom Chloroform getrennt. Trotz langem Stehen konnte keine Bildung einer Kristallisation beobachtet werden.

Azetobromlaktose und Theophyllinsilber.

20 g bei 130—135° getrocknetes Theophyllinsilber (dargestellt durch Fällen einer ammoniakalischen Theophyllinlösung mit Silbernitrat, wobei ein amorpher Niederschlag entsteht, der beim Kochen mit überschüssigem Ammoniak kristallinisch wird²¹), wurden mit 30 g Azetobromlaktose innig gemengt und mit 250 cm³ über Natrium destilliertem Xylol am Wasserbade langsam erwärmt, hierauf 1 Stunde unter häufigem Schütteln bei 100° belassen. Nach 10 Minuten Kochen am Luftbade verwandelt sich das weiße Theophyllinsilber in gelbes Bromsilber. Nach dem Erkalten setzt man 100 cm³ Chloroform zu, um den entstandenen Niederschlag zu lösen und saugt von den Silber-salzen ab, die noch zweimal mit Chloroform extrahiert werden. Beim Eingießen in 600 cm³ Ligroin scheidet sich das Reaktionsprodukt als harte, amorphe Masse ab, die wir nach dem Ab-

²⁰ B. 43, 1910, S. 2521; Kohlehydrate II, S. 229.

²¹ Fischer und Ach, Ber. D. ch. G. 28, S. 3139.

saugen und Waschen mit Ligroin in warmem Alkohol lösen, zur Entfärbung mit Tierkohle behandeln und nach dem Abfiltrieren langsam erkalten lassen. Hierbei erhält man ungefähr 12% der theoretischen Menge an Kristallen neben viel eines Öles, das selbst nach wochenlangem Stehen nicht erstarrt und möglicherweise als die isomere Verbindung angesehen werden kann. Die Verbindung schmilzt unter vorheriger Zersetzung bei 104–105° und ist in warmem Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform leicht, schwerer in Xylol und Äther löslich, unlöslich in Petroläther und Wasser. Für die Analyse sowie für die optische Bestimmung wurde sie bei 80° und 12 mm Druck über P_2O_5 getrocknet.

6.288 mg Substanz gaben 2.843 mg H_2O und 11.543 mg CO_2 .

Ber. für $C_{33}H_{43}O_{19}N_4$ (798.34): C 49.60, H 5.30%.

Gef.: C 50.06, H 5.06%.

Drehung in Essigester, 1-dm-Rohr, Na-Licht bei 18° = –1.55°
Ventzke = –0.5366 Kreisgrade.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{-0.5366^\circ \cdot 5.9679}{1.0 \cdot 9167.0 \cdot 3422} = -10.44^\circ.$$

In Alkohol:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0.5538^\circ \cdot 5.9462}{1.0 \cdot 8924.0 \cdot 3115} = -10.53^\circ.$$

Bei der Darstellung ist zu beachten, daß nicht sofort bis zum Sieden des Xylols erhitzt werden darf, da sonst nur nicht kristallisierende Öle erhalten werden. Um das Heptaazetyltheophyllinlaktosid zu verseifen, lösten wir es in trockenem Methylalkohol und sättigten die Lösung bei 0° mit trockenem Ammoniakgas. Hierauf ließen wir über Nacht im Eisschrank stehen und engten unter vermindertem Druck ein. Den Rückstand bildete eine ölige Masse, die nicht zum Erstarren zu bringen war und sich auch nicht durch Umfällen reinigen ließ.

Azetobromlaktose und Theobrominsilber.

5 g bei 130–135° getrocknetes Theobrominsilber, welches durch Fällern einer ammoniakalischen Theobrominlösung mit Silbernitrat erhalten worden war²², wurden mit 10 g trockener Azetobromlaktose und 100 cm³ trockenem Xylol 1 Stunde auf 100° erwärmt, hierauf bis zum Sieden des Lösungsmittels erhitzt und einige Minuten bei dieser Temperatur belassen, wobei Bromsilber ausfiel. Nach dem Absaugen der Silbersalze und Fällern des Filtrats mit Petroläther erhielten wir eine klebrige Masse, die aus Alkohol, Chloroform und Essigäther immer wieder ölig ausfiel und daher nicht weiter verarbeitet werden konnte.

Azetobromlaktose und Rhodansilber.

10 g Rhodansilber, welches bei 100° und 10 mm über P_2O_5

²² Strecker, Ann. chim. phys. 118, S. 170.

getrocknet war, wurden mit 30 g ebenso entwässerter Azetobromlaktose gut gemengt, mit 250 cm³ über Natrium destilliertem Xylol am Ölbade auf 130° erhitzt und dabei häufig umgeschüttelt. Nach 1 Stunde wurden abermals 5 g Rhodansilber hinzugefügt und noch ½ Stunde erhitzt; hierauf noch heiß von den Silbersalzen abgesaugt und dieselben zwei- bis dreimal mit je 20 cm³ Chloroform extrahiert. Die vereinigten Filtrate — unter Rühren in 400 cm³ eisgekühlten Petroläther eingegossen — schieden einen harten, kristallinen Niederschlag aus. Der Kristallkuchen wurde in warmem absolutem Alkohol gelöst und langsam erkalten gelassen, wobei die Azetorhodanlaktose in schönen Prismen anschießt. Bei zu raschem Abkühlen fällt das Reaktionsprodukt immer ölig aus und kann dann nicht mehr zur Kristallisation gebracht werden. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz betrug bei mehreren Versuchen 2.5—3 g, d. s. etwa 10% der berechneten Menge.

Die Substanz schmilzt scharf bei 170° zu einer farblosen Flüssigkeit. Azetorhodanlaktose ist leicht löslich in Alkohol, Azeton, Essigester und Chloroform, schwerer in Äther, Benzol, Xylol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Fehlingsche Lösung wird beim Kochen mit Azetorhodanlaktose unter Bildung von Schwefelkupfer schwarz. Eisenchloridlösung mit etwas Salzsäure erzeugt nur eine schwache Rotfärbung. Zur optischen Bestimmung diente analysenreine Substanz in methylalkoholischer Lösung bei 19° und Natriumlicht.

$$[\alpha]_D^{19} = \frac{0.18.5 \cdot 3122}{1.0 \cdot 816.0 \cdot 0821} = + 14.27^\circ.$$

Zur Elementaranalyse wurde die viermal aus Alkohol umkristallisierte Substanz bei 110° und 12 mm über P₂O₅ getrocknet.

4.050 mg Substanz gaben 1.945 mg H₂O, 7.059 mg CO₂.

Ber. für C₂₇H₃₅O₁₇NS (677.36): C 47.83, H 5.21 %.

Gef.: C 47.54, H 5.37 %.

Wird der Azetorhodankörper der Glukose mit methylalkoholischem Ammoniak behandelt, so findet nicht allein vollständige Abspaltung der Azetylgruppen statt, sondern auch Anlagerung von 1 Mol Ammoniak an die Rhodangruppe²³. Um das Azetorhodanlaktosid zu verseifen, sättigten wir dessen methylalkoholische Lösung bei 0° mit trockenem Ammoniakgas, verdampften den Methylalkohol unter vermindertem Druck und nahmen den entstandenen öligen Rückstand mit absolutem Alkohol auf. Das Reaktionsprodukt konnte jedoch trotz tagelangem Stehen im Eisschrank nicht zum Erstarren gebracht werden.

Eine Anlagerung von Äthylalkohol, wobei man zu einem Thiourethan kommen könnte, findet auch bei mehrstündigem Kochen nicht statt; das Ausgangsmaterial bleibt unverändert.

²³ E. Fischer, B. 47, 1914, S. 1377.

Azetobromlaktose und Silberzyanid.

5 g über P_2O_5 bei 100° und 11 mm getrocknetes Silberzyanid wurden mit ebenso entwässerten 10 g Azetobrommilchzucker fein verrieben und mit 100 cm^3 trockenem Xylol am Ölbad auf 130° erhitzt. Nach ungefähr 1 Stunde beginnt das weiße Silbersalz in gelbes Bromsilber überzugehen. Es wurden abermals 5 g Silberzyanid zugegeben und noch 1 Stunde erhitzt, dann heiß von den Silbersalzen abgesaugt und dieselben dreimal mit Chloroform ausgelaugt. Die vereinigten Filtrate wurden in eisgekühlten Petroläther unter Rühren eingegossen, wobei ein harziger Niederschlag entstand, der aber bald hart und fest wurde und sich gut absaugen ließ. Aus wenig warmem, absolutem Alkohol umkristallisiert, erhielten wir dieses Azetolaktosid in feinen, biegsamen Nadeln, die — nach mehrmaligem Umkristallisieren — bei 187° scharf schmelzen. Die Ausbeute betrug 4.5 g, d. i. 48.8% der berechneten Menge. Zur Analyse wurde über P_2O_5 bei 150° und 10 mm getrocknet, wobei kaum eine Gewichtsabnahme festgestellt werden konnte.

4.704 mg Substanz gaben 2.441 mg H_2O , 8.794 mg CO_2
 3.812 mg " " 1.910 mg H_2O und 7.096 mg CO_2 .

Ber. für $C_{27}H_{35}O_{17}N$: C 50.21, H 5.47 %.

Gef.: C 50.96, H 5.81 %; C 50.77, H 5.61 %.

Die optische Bestimmung wurde bei 16° und Na-Licht im 1-dm-Rohr und alkoholischer Lösung ausgeführt:

$$[\alpha]_D^{16} = + \frac{1.4402.5.0780}{1.0.8269.0.3081} = + 28.71^\circ.$$

Fehlingsche Lösung wird beim Kochen etwas reduziert. Die Substanz löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Essigester, Eisessig, Azeton, Benzol, schwerer in Xylol und Tetrachlorkohlenstoff und ist unlöslich in Wasser und Ligroin.

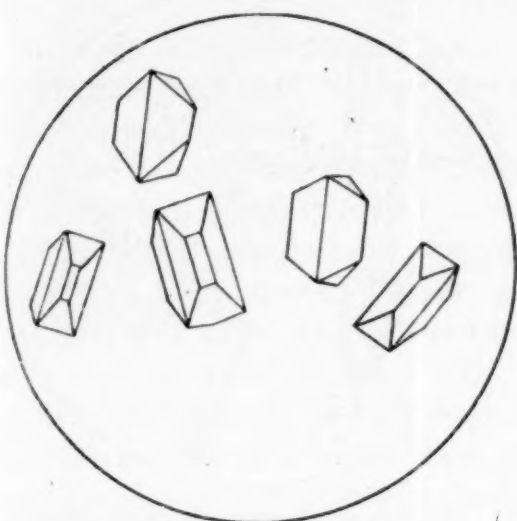
Nach achtstündigem Schütteln mit ammoniakalischem Methylalkohol tritt vollständige Lösung ein. Jedoch verbleibt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels ein öliges Magma, das weder beim Stehen noch beim Umfällen aus verschiedenen Lösungsmitteln in fester Form erhalten werden konnte.

Azetobromlaktose und Sukzinimidsilber.

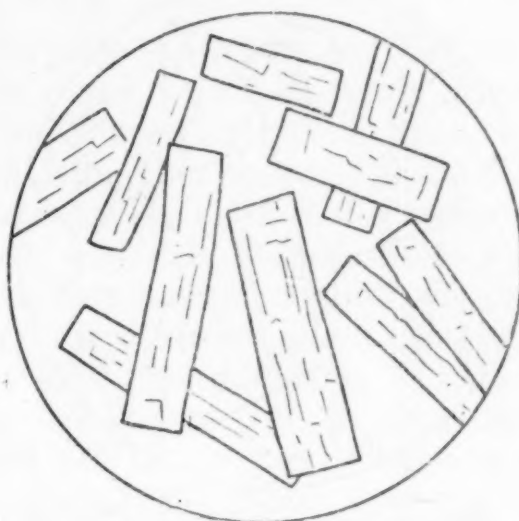
6 g Sukzinimidsilber, das bei 80° und 10 mm über P_2O_5 entwässert war (dargestellt durch Fällen einer alkoholisch-ammoniakalischen Sukzinimidlösung mit Silbernitrat²⁴), wurden

²⁴ Laurent und Gerhardt, Ann. chim. phys. 134, S. 150.

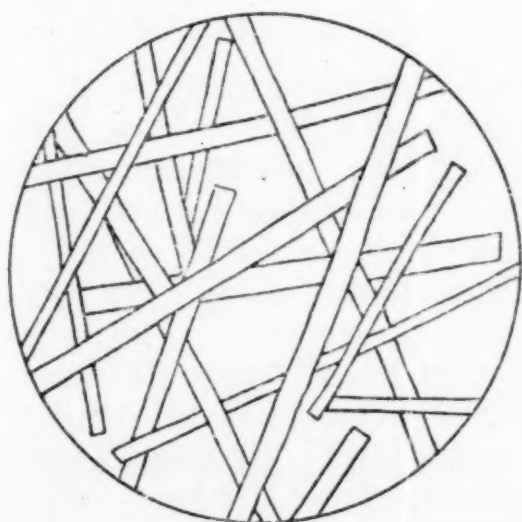
mit 10 g trockener Azetobromlaktose zerrieben und mit 100 cm³ trockenem *m*-Xylol am Ölbad langsam auf 130° erhitzt, wobei sich nach und nach gelbes Bromsilber abscheidet. Nach einer ½ Stunde fügt man abermals beiläufig 5 g Sukzinimidsilber hinzu und erwärmt noch 20 Minuten. Die Silbersalze werden abgesaugt, mit wenig Chloroform extrahiert und die vereinigten Filtrate in kaltes Ligroin eingetropft; dabei wird der anfangs klebrige Niederschlag bald fest und läßt sich gut ab-



Oktazetyllaktose, Lupenbild



Heptaazetylmenthollaktosid, 56fach



Menthollaktosid, 215fach



Tetradekaazetyl-tetrasaccharid, 56fach

Fig. 2.

saugen. Die mit Petroläther gewaschene und getrocknete Verbindung wird in heißem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Azetosukzinimidlaktosid in feinen Nadelchen aus. Nach fünfmaligem Umkristallisieren hatte unsere Substanz einen konstanten Schmelzpunkt von 191° und wurde zur Analyse über Phosphorsäureanhydrid bei 150° getrocknet. Die Heptaazetylsukzinimidlaktose reduziert Fehlingsche Lösung nicht und ist in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht, in Äther, Wasser

oder Xylol schwer löslich, unlöslich in Ligroin. Durch verdünnte Mineralsäuren wird sie ebenso rasch wie die Azetorhodan- und Azetozyanverbindung der Laktose zersetzt.

3.111 mg Substanz gaben 1.607 mg H₂O, 5.726 mg CO₂.

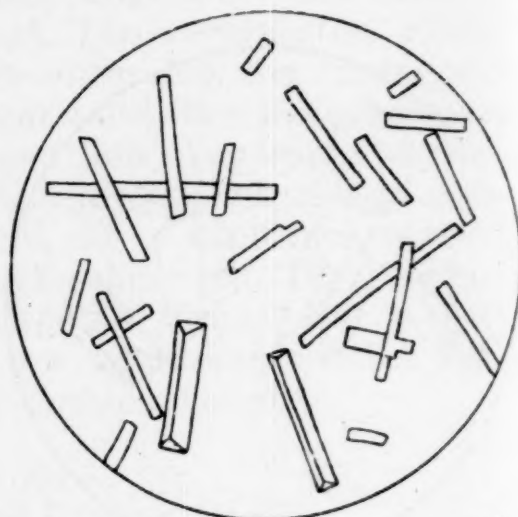
Ber. für C₃₀H₃₉O₁₉N (717.32): C 50.19, H 5.48%.

Gef.: C 50.22, H 5.78%.

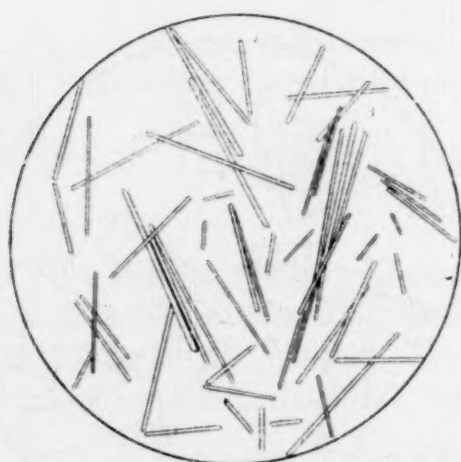
Die optische Bestimmung wurde im 1-dm-Rohr mit Na-



Heptaazetyl-rhodanlaktosid, 56fach



Heptaazetyl-zyanlaktosid, 215fach



Heptaazetyl-theophyllinlaktosid,
Vergr. 12fach



Heptaazetyl-sukzinimidlaktosid,
Vergr. 28fach

Fig. 3.

Licht bei 18° in Chloroformlösung ausgeführt.

$$[\alpha]_D^{18} = + \frac{0.4328.9.6330}{1.1.4821.0.2822} = + 9.97\%.$$

Mit methylalkoholischem Ammoniak gelangt man auch hier nur zu öligen Substanzen. (Die analoge Sukzinimidglukose ging bei der Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak unter Abspaltung der Azetylgruppen und Ammoniakanlage in eine Glukoseverbindung des Sukzinamids über²⁵).

²⁵ E. Fischer, Ber. D. ch. G. 47, 1914, S. 1377.

Die Azetorhodan-, Zyan- und Sukzinimidlaktosen sind durchwegs schön kristallisiert, konnten aber trotz verschiedenartiger Versuche nur zu harzflüssigen Glykosiden verseift werden, die wir nicht einwandfrei charakterisieren können.

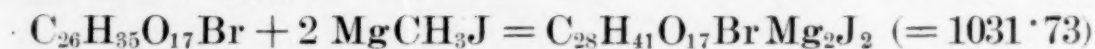
Alle die eben beschriebenen Derivate der Laktose sind gegen wasserhaltige Lösungsmittel sehr empfindlich und fallen aus solchen ölig aus, weshalb sich zum Umkristallisieren am besten absoluter Alkohol eignet.

Azetobromlaktose und Morphin.

5 g Azetobromlaktose, 2 g Morphin und 100 cm³ Chloroform wurden mit Silberkarbonat in einer Liebig'schen Ente unter peinlichster Vermeidung von Wasserzutritt 4 Stunden auf der Maschine geschüttelt. (Alle Agentien waren sorgfältig im Vakuum getrocknet.) Als die anfangs lebhafte Kohlensäureentwicklung aufgehört hatte, wurde von den Silbersalzen abgesaugt und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Da alle Azetylverbindungen der Laktose nach unseren Erfahrungen in Benzol gut löslich sind, behandelten wir den zurückbleibenden Sirup mit diesem Lösungsmittel, in dem das überschüssige Alkaloid fast unlöslich ist. Nach Abfiltrieren des Morphins hinterblieb ein hellgelber bromfreier Sirup, der nicht mehr kristallisierte, den wir aber vielleicht trotzdem weiter bearbeiten werden.

Azetobromlaktose und Methylmagnesiumjodid.

5 g ganz trockene Azetobromlaktose wurden in 50 cm³ Äther gelöst und unter Schütteln zu einer Lösung von 3 g Magnesiumspänen und 25 g Jodmethyl in 130 cm³ absolutem Äther unter möglichster Vermeidung von Feuchtigkeitzutritt und guter Kühlung nach und nach zugegeben. Hierbei entsteht sofort ein farblos amorpher Niederschlag, der mittels der angegebenen Vorrichtung (siehe vorhergehende Arbeit) unter Ausschluß von Feuchtigkeit filtriert wurde. Durch Wasser wird die Verbindung sofort zersetzt und durch Lösen der Magnesiumsalze in verdünnter Salzsäure kann man Azetobromlaktose quantitativ regenerieren. Ebenso wenig wie bei der Fruktoseverbindung konnten wir bei der Behandlung mit Methylalkohol und nach Verseifen der Azetylgruppen das β -Methylglykosid beobachten, wie wir es auf Grund der E. Fischer'schen Erfahrungen mit Glukose für möglich gehalten hatten. Zur Analyse diente die jodfrei ausgewaschene Substanz, die bei 50° und 10 mm über P₂O₅ getrocknet wurde. Es zeigte sich, daß auch das Disaccharid Laktose nur 2 Mol Methylmagnesiumjodid addiert.



0·5281 g Substanz gaben beim direkten Glühen 0·0406 g MgO

0·1842 g " " " " " 0·1169 g Halogensilber(Br+2J).

Ber.: Mg 4.71, Br + J 32.38%.

Gef.: Mg 4.63, Br + J 32.22%.

Oktazetyllaktose und Methylmagnesiumjodid.

2 g reine vakuumtrockene Oktazetyllaktose, in 200 cm³ absolutem Äther gelöst (das Oktazetat ist in Äther schwer löslich), wurden einer Lösung von 1.5 g Magnesiumspänen und 8 g Jodmethyl in 50 cm³ absolutem Äther unter Eiskühlung zugegeben und wie im vorhergehenden Versuch weiter verarbeitet. Das Additionsprodukt gleicht weitgehend der vorher beschriebenen Verbindung; so liefert es mit Wasser und verdünnter Salzsäure wieder Oktazetyllaktose und zersetzt sich, über 80° bei Luftabschluß erhitzt, unter Jodabgabe. Zur Analyse wurde bei 50° und 10 mm über P₂O₅ getrocknet.

0.8742 g Substanz gaben beim direkten Glühen 0.0694 g MgO

0.3622 g " " " " " 0.1674 g AgJ.

Ber. für C₃₀H₄₄O₁₉Mg₂J₂ (1010.82): Mg 4.81, J 25.11%.

Gef.: Mg 4.79, J 24.98%.

Azetobromlaktose und Pyridin.

Da sich Azetobromglukose im äquimolekularen Verhältnis mit Pyridin verbindet, versuchten wir, diese Kondensation auch bei der Azetobromlaktose durchzuführen.

5 g Azetobromlaktose wurden in 30 cm³ reinem, trockenem Pyridin gelöst und bei Zimmertemperatur 48 Stunden stehen gelassen. Dabei wird die anfangs farblose Flüssigkeit braun, nach dem Abdampfen des Pyridins im Vakuum verbleibt ein rotbraunes Öl als Rückstand, das bromfrei ist und nur mehr schwach nach Pyridin riecht, sich aber nicht mehr weiter reinigen läßt.

Die Azetobromlaktose läßt sich also, wie die vorliegende Arbeit zeigt, mit Terpenalkoholen, Purinen, mehrwertigen Alkoholen und Phenolen kuppeln und ermöglicht auch, zu Zyan-, Rhodan- und Sukzinimidverbindungen der Azetyllaktose, sowie zu Additionskörpern von Grignardschen Verbindungen an Azetyllaktose zu kommen. Die Abspaltung der Azetylgruppen nach den üblichen Methoden führte nur bei der Mentholverbindung zu einem brauchbaren kristallisierten Laktosid.

Zur Kenntnis der linearen Pentazenreihe

XVIII. Über zwei isomere Dibromderivate des linearen Pentazendichinons-5, 7, 12, 14

Von

Guido Machek

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

In der letzten Arbeit¹ über die Abkömmlinge des linearen Pentazendichinons-5, 7, 12, 14 wurde von isomeren Dinitro-, Diamino und Dioxyderivaten dieses berichtet. Folgende Abhandlung schließt an diese Mitteilung an und weist vor allem einen Weg zur Gewinnung von Dibromkörpern dieses Dichinons aus den entsprechenden Aminokörpern, ein Weg, der über die analogen Perbromide² und deren Zersetzung zu den gewünschten Bromkörpern führt.

Es war dies die einzige Möglichkeit, zu den gesuchten Körpern zu gelangen, da weder nach der normalen Arbeitsweise von Sandmeyer oder Gattermann, noch nach einer Verkoppelung beider, selbst bei gleichzeitigem Diazotieren und Ersatz der Diazogruppen durch Brom reine Substanzen erhalten wurden. Stets waren die so erhaltenen Produkte durch Oxykörper verunreinigt. Der einzig möglich scheinende Weg zur Scheidung dieser von den Bromkörpern war infolge der schweren Alkalilöslichkeit ersterer (siehe Mitteilung XVII) unbeschreitbar. Selbst nach tagelangem Extrahieren mit Ammoniak enthielt das Produkt im besten Fall noch immer mehr als 10% Oxykörper.

Wurden aber, wie erwähnt, die Diazoniumperbromide durch Diazotieren der Aminokörper mit Amylnitrit und Bromwasserstoffsäure isoliert und diese dann zersetzt, so konnten reine Bromkörper erhalten werden. Wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse dieser hoch kondensierten Aminokörper war es allerdings nicht möglich, diese durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure vollständig in die entsprechenden Bromhydrate überzuführen, so daß es nicht wundernehmen darf, wenn die Ausbeuten an Bromkörpern ungünstig waren.

Der Aminokörper I (Z. P. ober 450°) lieferte ein gelbes, bei ca. 122° unter schwacher Verpuffung sich zersetzendes Perbromid. Dieses vermag, wie beobachtet werden konnte,

¹ G. Machek, Monatsh. Chem. 53 u. 54 (Wegscheider-Festschrift), 1929, S. 659, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 138, Supplement 1929, S. 659.

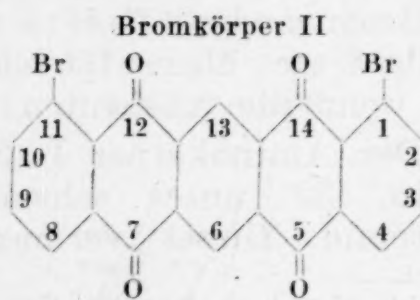
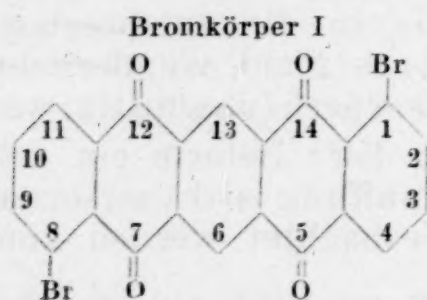
F. Kaufler, Ber. D. ch. G. 37, 1904, S. 61.

bereits bei gewöhnlicher Temperatur in trockenem Zustande Brom abzuspalten, anderseits aber, in Flüssigkeit suspendiert, Brom zu absorbieren (Entfärbung von Bromwasser). In Anbetracht dessen wurde von einer Analyse Abstand genommen. Aus diesem Diazoniumperbromid wurde schließlich ein bei 453—455° (korr.) schmelzender Bromkörper I erhalten.

Der Aminokörper II (Z. P. 389—390°) seinerseits ergab ein bei ca. 77° sich zersetzendes, ebenso gelb gefärbtes Perbromid, dessen analytische Bestätigung aus den eben erwähnten Gründen ebenso unterlassen wurde. Der daraus erhaltene Bromkörper II schmilzt bei 314—316° (korr.).

Beide Bromkörper unterscheiden sich außer im Schmelzpunkt noch in der Farbe und in den Löslichkeitsverhältnissen. Der reine Bromkörper I ist ziegelrot gefärbt und schwerer löslich als der ihm isomere Bromkörper II, welcher lehmgelbe Farbe zeigt. Auch in der Kristallform ist ein deutlicher Unterschied erkennbar.

Infolge des größeren, nun zur Verfügung stehenden Materials kann in bezug auf Konstitutionsaufklärung dieser Pentazenderivate wieder ein Schritt weiter gegangen werden. Dabei ist allerdings zu betonen, daß es wieder nur Analogieschlüsse beim Vergleichen mit den entsprechenden Anthrachinonabkömmlingen sind, die diesen Schritt zulassen, Schlüsse, die erst einer exakten, experimentellen Bestätigung harren. Vergleicht man nämlich die 1,5-disubstituierten Anthrachinonderivate mit gleichem Substituenten (im besonderen die Dinitro-, Diamino-, Dioxy- und Dihalogenabkömmlinge³⁾ mit den entsprechenden 1,8-Derivaten, so beobachtet man, daß allemal die symmetrischer gebauten 1,5-Substitutionsprodukte bedeutend höheren Schmelzpunkt zeigen als die in 1,8-Stellung substituierten. Eine Analogie konnte bei den Dinitro-, Diamino-, Dioxy- und Dibromkörpern des linearen Pentazendichinons bemerkt werden. Auch hier schmilzt bzw. zersetzt sich die eine genetisch zusammenhängende Reihe bei weit höheren Temperaturen als die entsprechenden Abkömmlinge der anderen Reihe. Auf Grund dieser Gegenüberstellung wäre Bromkörper I (F. P. 453—455°) als ein 1,8-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14, Bromkörper II (F. P. 314—316°) aber als ein 1,11-Dibrompentazendichinon-5, 7, 12, 14 anzusprechen.



³ J. Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Verlag Thieme, 1929 S. 278, 279, 285, 368, 461.

Somit wäre dann die 1,8-Stellung auch für den Nitrokörper I, Aminokörper I und Oxykörper I, die 1,11-Stellung jedoch für den Nitrokörper II, Aminokörper II und Oxykörper II wahrscheinlich gemacht.

Versuche.

Es erscheint überflüssig, in diesem Abschnitt ausführlicher über den ungünstigen Verlauf des Ersatzes der Aminogruppen durch Brom nach der gewöhnlichen Arbeitsweise von Sandmeyer oder Gattermann, oder endlich nach einer modifizierten Methode beider zu berichten, da zahlreiche diesbezüglich angestellte Versuche ergebnislos verliefen. Der Hauptgrund des Versagens dieser Operationen wurde ja bereits am Beginn dieser Abhandlung näher beleuchtet. Hier mögen deshalb nur die positiv verlaufenden Versuche der Bromsubstitution über die Perbromide Platz finden.

Ersatz der Aminogruppen in den beiden Diaminopentazendichinonen-5, 7, 12, 14 durch Brom:

I. Darstellung des 1,8-Dibrompentazendichinons-5, 7, 12, 14.

0.5 g Aminokörper (Z. P. ober 450°) werden in einer kalten Mischung von 50 cm³ Eisessig mit 25 cm³ Essigsäureanhydrid suspendiert. Diese Suspension wird in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen mit 25 cm³ Bromwasserstoffsäure ($D = 1.38$) zwecks Bildung des Bromhydrates zunächst eine halbe Stunde am Wasserbad erwärmt, dann ebenso lange über freier Flamme zum gelinden Sieden gebracht, wobei sich die Flüssigkeit braunrot färbt; nun wird rasch gekühlt und die Lösung tropfenweise mit 10 cm³ Amylnitrit diazotiert, bei gleichzeitigem Umschütteln und zeitweisem Kühlen mit Leitungswasser; dabei scheidet sich alsbald flockiggelb das in Eisessig unlösliche Diazoniumperbromid ab. Nach beendeter Diazotierung bleibt das Reaktionsgemisch einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen (Steigrohr mit aufgesetztem Chlorkalziumrohr). Das hernach durch ein Glasfilter abgesaugte Reaktionsprodukt wird mit wenig Eisessig nachgewaschen und gründlich trocken gesaugt. Jetzt laugt man das am Filter befindliche Produkt zunächst mit kaltem, dann warmem, schließlich heißem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos ist und mit Bromwasser keine Ausflockung mehr ergibt. Aus den vereinigten gelbbraunen Filtraten wird das Perbromid mit Bromwasser in geringem Überschuß als gelber, flockiger Niederschlag gefällt, der dann nach einigem Stehen zur Absaugung gelangt. Es wird mit sehr verdünntem Bromwasser nachgewaschen, wobei dieses entfärbt wird, da das Perbromid offenbar Brom zu absorbieren imstande ist. Nun wird möglichst trocken gesaugt, schließlich über Nacht im evakuierten Exsikkator belassen.

Das so getrocknete, gelbe Perbromid (0.46 g) wird nun durch Erhitzen zersetzt, u. zw. zwecks Ermittlung des Zersetzungspunktes anfangs im Wasserbad, wobei sich das Perbromid in einer abgesprengten Proberöhre befindet, die ihrerseits mit einem kleinen, unten zu einer kurzen, nach oben gebogenen Spitze versehenen Steigrohr abgeschlossen ist; die bereits bei gewöhnlicher Temperatur bemerkbare Bromabspaltung wird ab ca. 60° deutlich sichtbar; weiter wird im Metallbad erhitzt, die Bromabspaltung ist immer deutlicher, bis bei ca. 122° unter schwacher Verpuffung plötzlich stärkste Bromabspaltung unter Bildung von Bromtröpfchen stattfindet. Nach diesem Ruck wird die Temperatur langsam bis auf 200° gesteigert und eine halbe bis drei viertel Stunden auf dieser Temperatur belassen; man erhält so ein dunkelrotbraunes Rohbromid (0.25 g, d. s. 37.11% der Theorie für 0.5 g Aminokörper).

Das Rohbromid wird nun im Hochvakuum (ca. 0.02 mm) bei etwa 300° sublimiert (Sublimationsbeginn bei ca. 240°); dabei bildet sich ein sehr schöner, leuchtend roter Beschlag, der in dünnster Schicht eigelbe Farbe zeigt. Das Sublimationsgut kristallisiert man aus heißem Nitrobenzol um (gelbe, teils schwach geschwungene und zu distelförmigen Gebilden vereinigte Spieße); der umkristallisierte Körper hat ziegelrote Farbe und schmilzt in geschlossener Kapillare bei 453—455° (korr.).

Analyse:

4.631 mg Substanz gaben 9.034 mg CO₂, 0.661 mg H₂O

4.085 mg „ „ 3.085 mg AgBr.

C₂₂H₈O₄Br₂. Ber.: C 53.24, H 1.63, Br 32.23 %.

Gef.: C 53.20, H 1.60, Br 32.14 %.

Er ist nur in heißem Nitrobenzol (orangerot) leicht löslich, löslich in heißem Anilin (orangerot), heißem Pyridin (gelbbraun); in allen anderen organischen Lösungsmitteln ist er ganz oder nahezu ganz unlöslich. Warme, konzentrierte Schwefelsäure wird gelborange angefärbt.

II. Darstellung des 1, 11-Dibrompentazendichinons-5, 7, 12, 14.

Da die Gewinnung dieses, dem unter I beschriebenen Bromkörpers isomeren Produktes vielfach analog verläuft, ist eine kürzere Beschreibung des diesbezüglichen Versuches möglich.

0.5 g Aminokörper (Z. P. 389—390°) werden in 75 cm³ Eisessig suspendiert. Wegen der leichteren Löslichkeit dieses Aminokörpers wird von einer Zugabe an Essigsäureanhydrid abgesehen, was sich, wie die Versuche ergaben (wohl wegen der zu befürchtenden Azetylierungsgefahr dieses reaktionsfähigeren Isomeren), in der Ausbeute tatsächlich vorteilhafter erweist. Die Suspension wird hier mit 10 cm³ Bromwasserstoff-

säure ($D = 1.38$) nur etwa 5 Minuten über freier Flamme zum schwachen Sieden erhitzt, wobei eine weinrote Lösung entsteht. Die Diazotierung, Isolierung und Trocknung des Perbromides (0.30 g) ist gleich der unter I beschriebenen, nur ist es besser, sich bei der Auslaugung wegen der leichteren Zersetzlichkeit dieses Perbromides möglichst viel kalten, weniger warmen und nur sehr wenig heißen Wassers zu bedienen. Auch die Zersetzung des Perbromides kann analog durchgeführt werden, wobei hier der Verpuffungsruck schon bei ca. 77° stattfindet, die Temperatur dann aber nur bis auf etwa $175\text{--}180^\circ$ gesteigert wird. Das gleichartig gefärbte Rohbromid (0.20 g, d. s. 29.68% der Theorie) gelangt nun bei $270\text{--}280^\circ$ ebenso zur Hochvakuumsublimation (Beginn bei ca. $200\text{--}210^\circ$); es bildet sich ein ziegelroter, nicht so leuchtender Beschlag in dünnster Schicht, aber ebenso eigelb wie beim anderen Isomeren. Das Sublimationsprodukt wird aus wenig heißem Nitrobenzol umkristallisiert (feine, geschwungene, deutlich verästelte Nadeln); dieser Körper ist dann zum Unterschied vom anderen lehmgelb gefärbt. Zur Analyse wurde er aus wenig Nitrobenzol noch zweimal umkristallisiert; er schmilzt in geschlossener Kapillare bei $314\text{--}316^\circ$ (korr.).

Analyse:

4.372 mg Substanz gaben 8.550 mg CO_2 , 0.644 mg H_2O

3.806 mg " " 2.852 mg AgBr.

$\text{C}_{22}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2$. Ber.: C 53.24, H 1.63, Br 32.23 %.

Gef.: C 53.34, H 1.65, Br 31.89 %.

Dieses Bromisomere zeigt etwas größere Löslichkeit als das andere. So ist es sehr leicht in heißem Nitrobenzol (orange-rot), heißem Anilin (dunkelorange-rot) und heißem Pyridin (grünlichgelb), sehr schwer in heißem Essigsäureanhydrid (gelb) löslich; in den übrigen Mitteln ist es wieder kaum oder gar nicht löslich. Warme konzentrierte Schwefelsäure wird wie beim anderen Isomeren gelborange angefärbt.

Untersuchungen über Perylen und seine Derivate

(XXVIII. Mitteilung ¹)

Von

Alois Zinke und Rudolf Wenger

Aus dem Pharmazeutisch-chemischen Laboratorium der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dezember 1929)

Schon vor etwa zehn Jahren beobachteten A. Zinke und D. Böhmig ², daß sich bei der Darstellung des Perylen-3,10-chinons durch Oxydation von Perylen mit siedender wässriger Chromsäure aus den heiß filtrierten Oxydationsmutterlaugen, bei längerem Stehen, eine geringe Menge einer gelblichweiß gefärbten Säure in prismatischen Nadeln abscheidet. Die damals gewonnenen Mengen dieses Abbauproduktes waren jedoch so gering, daß seine Konstitution nicht festgestellt werden konnte. Wir haben nun mit größeren Mengen Ausgangsmaterial und unter Abänderung der Bedingungen die Versuche wiederholt und die Natur dieser Säure ermittelt.

Läßt man auf in Schwefelsäure gelöstes Perylen Braunstein einwirken, so entsteht neben Perylenchinon ein in Lauge lösliches Produkt. Da es direkt nicht kristallisiert erhalten werden konnte, wurde es zunächst im Kohlensäurestrom unter vermindertem Druck sublimiert. Hierbei erhält man ein in schönen roten spießigen Nadeln kristallisiertes Sublimat. Durch Behandeln dieser roten Verbindung mit konz. Salpetersäure in Eisessig entsteht eine in weißen Nadeln kristallisierende Säure. Beide Substanzen liefern bei der Zinkstaubdestillation Anthrazen, müssen demnach den Anthrazenkomplex enthalten.

Aus den Analysen der weißen Säure geht hervor, daß sie in der Zusammensetzung einer Anthrachinondikarbonsäure entspricht, das rote Sublimationsprodukt gibt Werte, die auf die Formel eines Anthrahydrochinondikarbonsäuredilaktone stimmen.

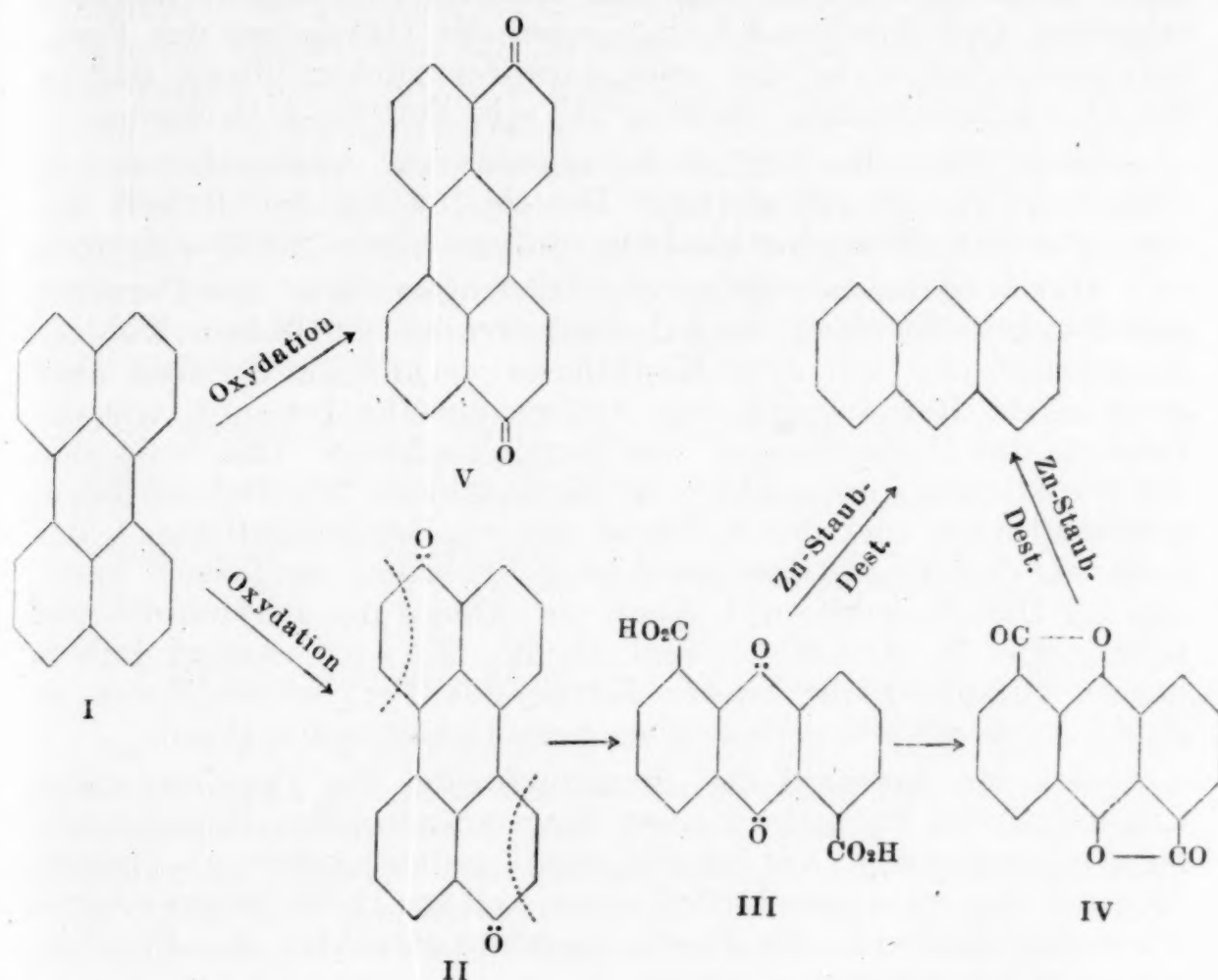
Da bei der Aufspaltung des Perylenkernes (I) zu Anthrazenderivaten die beiden dem Anthrazenkomplexe aufgepfropften Benzkerne der Oxydation anheimfallen müssen, kann es sich nur um die von R. Scholl ³ dargestellten Verbindungen:

¹ XXVI. Mitteilung: A. Pongratz und Fr. Griengl, Monatsh. Chem. 53 und 54 (Wegscheider-Festschrift), 1929, S. 256, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, Supplement, 1929, S. 256, XXVII. Mitteilung (wurde irrtümlich auch als XXVI. Mitteilung bezeichnet): A. Zinke und H. Kolmayr, a. a. O. 1929, S. 361.

² Dora Böhmig, Dissertation, Universität Graz 1920.

³ R. Scholl und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 107, 619, 1424.

Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (III) bzw. Anthrahydrochinon-1,5-dikarbonsäuredilakton (IV) handeln.



Ein Vergleich unserer Präparate mit Präparaten, die uns Herr Prof. Dr. R. Scholl zur Verfügung stellte, bestätigte unsere Vermutung. Auf dem von Scholl⁴ angegebenen Wege läßt sich unsere weiße Säure sehr leicht wieder in das rote Dilakton verwandeln. Auch das bei der Oxydation mit Chromsäure entstehende gelblich-weiße Produkt erwies sich identisch mit der Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure.

Als Hauptprodukt der Oxydation entsteht, wie oben erwähnt, Perylen-3,10-chinon (V). Diese Verbindung kann nicht das Zwischenglied des Abbauprozesses zur Anthrachinondikarbonsäure sein. Ein Versuch bestätigt dies. Oxydiert man Perylen-3,10-chinon mit Schwefelsäure und Braunstein unter kräftigeren Bedingungen, so bildet sich ein neues Abbauprodukt, über das wir später berichten werden. Das Zwischenglied beim Abbau zur Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure ist jedenfalls das schon früher von A. Zinke⁵ und Mitarbeitern beschriebene Perylen-3,9-chinon (II). Bestätigt wird diese Auffassung durch Versuche, bei denen wir, ausgehend vom Perylen-3,9-chinon,

⁴ R. Scholl und L. Wanka, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 1426.

⁵ A. Zinke und Mitarbeiter, Ber. D. ch. G. 58, 1925, S. 2386; Monatsh. Chem., 52, 1929, S. 13, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 138, 1929, S. 181.

durch Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein oder mit wässriger Chromsäurelösung reine Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure in ziemlich guter Ausbeute und frei von Nebenprodukten erhielten. Daß Perylen-3,9-chinon bei der Oxydation des Perylens nicht faßbar ist, ist wohl darauf zurückzuführen, daß es der Oxydation leichter anheimfällt als Perylen-3,10-chinon.

Der Abbau des Perylen-3,9-chinons zur Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure ist ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der von uns für diese Verbindung aufgestellten Strukturformel.

Durch die bisher bekannten Bildungsweisen⁶ des Perylens aus Naphthalin bzw. Naphthalinderivaten ist dieser Kohlenwasserstoff eng mit dem Naphthalin verknüpft. Es sind aber auch schon Beziehungen zur Anthrazenreihe bekannt, wie die Bildung des Violanthrons⁷ und Isoviolanthrons⁸ (die beide den Perylenkomplex enthalten) aus Benzanthron bzw. Benzanthronabkömmlingen und die Synthese des *ms*-Benzodianthrons⁹, das man als 1,2,11,12-Dibenzperylen-3,10-chinon auffassen kann, aus 1,1-Dianthrachinonyl. Auch der Abbau des Isoviolanthrons führt, wie R. Scholl¹⁰ und H. K. Meyer gezeigt haben, unter Aufspaltung zweier Kerne des Perylenkomplexes zu einer Anthrachinonverbindung, dem Indochinonanthren.

Bei der Auswahl der Strukturformel des Perylens unter den möglichen Formeln können diese aufgezeigten Beziehungen zu Anthrazen und Naphthalin nicht unberücksichtigt bleiben. In einer der nächsten Mitteilungen soll an Hand neuen experimentellen Materials die Frage nach der Struktur des Perylens eingehender erörtert werden.

Beschreibung der Versuche.

Anthrahydrochinon-1,5-dikarbonsäuredilakton (IV) aus Perylen.

In eine Lösung von 10 g Perylen in 200 cm³ konz. Schwefelsäure trägt man unter Rühren und Erhitzen am Wasserbade 100 g pulverisierten Braunstein in kleinen Anteilen ein. Die ursprünglich violette Lösung ändert ihre Farbe über Rot in Gelbbraun. Nach zweistündigem Erhitzen wird in die 5fache Menge Wasser eingegossen, wobei ein dunkler, flockiger Niederschlag ausfällt. Man filtriert, wäscht mit Wasser und behandelt den Filterrückstand mit warmer 3%iger wässriger Natronlauge.

⁶ R. Scholl, Chr. Seer und R. Weitzenböck, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 2202; R. Weitzenböck und Chr. Seer, Ber. D. ch. G. 46, 1913, S. 1994; A. Zinke und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 403, 43, 1922, S. 125, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 128, 1919, S. 403, 131, 1922, S. 125; E. P., 191363; Chem. Centr. 1, 1924, S. 1869.

⁷ Houben, Das Anthrazen und die Anthrachinone, Leipzig, 1929, S. 772 ff.

⁸ Siehe Fußnote 7.

⁹ R. Scholl und J. Mansfeld, Ber. D. ch. G. 43, 1910, S. 1734.

¹⁰ R. Scholl und H. K. Meyer, Ber. D. ch. G. 61, 1923, S. 2550.

Die filtrierte alkalische Lösung ist dunkelrotbraun und zeigt starke grüne Fluoreszenz. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheiden sich dunkelbraune Flocken aus. Nach dem Filtrieren wäscht man mit Wasser und trocknet. Da die Substanz direkt nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde sie im Kohlensäurestrom im Vakuum der Wasserstrahlpumpe sublimiert. Man erhält ein dunkelrotes, ein Haufwerk von Nadeln bildendes Sublimat. Zur Reinigung wurde mehrmals aus Nitrobenzol umkristallisiert, wobei das Dilakton in schönen roten stäbchenförmigen Kristallen erhalten wurde, die alle Eigenschaften der von Scholl^{3, 4} beschriebenen Verbindung aufweisen.

4·390 mg Substanz gaben 11·850 mg CO₂ und 0·940 mg H₂O
 4·005 mg " " 10·790 mg CO₂ " 0·800 mg H₂O
 4·910 mg " " 13·25 mg CO₂ " 1·13 mg H₂O.

C₁₆H₆O₄. Ber.: C 73·27, H 2·31 %.

Gef.: C 73·62, 73·48, 73·60, H 2·39, 2·24, 2·58 %.

Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (III).

a) Aus Anthrahydrochinon-1,5-dikarbonsäuredilakton. 0·1 g des oben erhaltenen Dilaktons wurde mit einem Gemisch von 40 cm³ Eisessig und 40 cm³ konz. Salpetersäure 5 Minuten zum Sieden erhitzt. Die Substanz wird weiß. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit 80 cm³ Wasser und saugt das in weißen Nadeln kristallisierte Reaktionsprodukt ab. Zur Reinigung wurde die Säure mehrmals aus ammoniakalischer Lösung mit verdünnter Salzsäure umgefällt, wobei sie sich kristallisiert in weißen Nadeln abscheidet.

4·763 mg Substanz gaben 11·285 mg CO₂ und 1·165 mg H₂O
 5·097 mg " " 12·08 mg CO₂ " 1·23 mg H₂O.

C₁₆H₈O₆. Ber.: C 64·84, H 2·72 %.

Gef.: C 64·62, 64·64, H 2·74, 2·70 %.

b) Aus Perylen. 10 g Perylen wurden mit einer Lösung von 100 g Chromsäure in 1 l Wasser 6 Stunden unter Rühren und Erneuerung des verdampfenden Wassers zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß und wäscht mit heißem Wasser. Bei etwa 2—3tägigem Stehen scheidet sich aus der Chromsäuremutterlauge eine geringe Menge gelblich-weißer Kriställchen ab. Die Kristalle sind identisch mit Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure. Reinigung wie früher.

4·305 mg Substanz gaben 10·26 mg CO₂ und 1·195 mg H₂O.

C₁₆H₈O₆. Ber.: C 64·84, H 2·72 %.

Gef.: C 64·99, H 3·11 %.

c) Aus Perylen-3,9-chinon durch Oxydation mit Braunstein. 1 g Perylen-3,9-chinon wird in 40 cm³ konz. Schwefelsäure gelöst und in die am siedenden Wasser-

bade erwärmte Lösung unter Rühren 10 g fein gepulverter Braunstein anteilweise eingetragen. Die ursprünglich rote Lösung färbt sich braungelb. Nach zweistündigem Erhitzen wurde mit Wasser gefällt und filtriert. Aus dem Rückstand erhält man durch Ausziehen mit wässerigem Ammoniak und Fällen der ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure weiße Nadeln der Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure. Reinigung wie oben; Ausbeute 0.1—0.2 g.

4.251 mg Substanz gaben 10.03 mg CO₂ und 1.06 mg H₂O
 4.583 mg " " 10.865 mg CO₂ und 1.18 mg H₂O.

C₁₆H₈O₆. Ber.: C 64.84, H 2.72 %.

Gef.: C 64.35, 64.66, H 2.79, 2.88 %.

d) Aus Perylen-3,9-chinon durch Oxydation mit wässriger Chromsäure. 1 g 3,9-Chinon wurde mit einer Lösung von 10 g Chromsäure in 100 cm³ Wasser 6 Stunden unter Rühren gekocht. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich beim Erkalten ein Teil der gebildeten Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure ab. Eine weitere Menge kann durch Ausziehen des Filtrerrückstandes mit Ammoniak und Fällen der filtrierten ammoniakalischen Lösung mit verdünnter Salzsäure erhalten werden. Ausbeute 0.3—0.4 g.

Zur Identifizierung wurde die so erhaltene Säure nach den Angaben von Scholl und Wanka⁴ in das Anthrahydrochinon-1,5-dikarbonsäuredilakton verwandelt:

2.5 g Säure wurden in 25 cm³ konzentrierter Schwefelsäure gelöst, bei Zimmertemperatur 2.5 g Kupferpulver eingetragen und 20 Minuten gerührt. Nach dem Filtrieren durch ein Porzellanfilter wurde mit Eiswasser gefällt und der rote Niederschlag durch Umkristallisieren aus der 150fachen Menge siedenden Nitrobenzols gereinigt. Rote stäbchenförmige Kristalle.

4.415 mg Substanz gaben 11.84 mg CO₂ und 0.965 mg H₂O
 4.181 mg " " 11.26 mg CO₂ " 0.88 mg H₂O
 4.135 mg " " 11.08 mg CO₂ " 0.90 mg H₂O.

C₁₆H₆O₄. Ber.: C 73.27, H 2.31 %.

Gef.: C 73.14, 73.45, 73.09, H 2.44, 2.36, 2.43 %.

In ihren Eigenschaften gleicht die von uns gewonnene Säure der von Scholl¹¹ und Mitarbeitern beschriebenen. Beim Sublimieren im Kohlensäurestrom und im Vakuum der Wasserstrahlpumpe erhält man ein rötlich gefärbtes Sublimat, das aus unveränderter Säure und etwas Anthrachinon besteht. Die rote Farbe rührt von einer geringen Menge gebildeten Dilaktens her¹². Daß sich im erstbeschriebenen Versuch bei der Sublimation des Rohproduktes der Oxydation reines Dilakton bildet, ist wohl auf reduzierend wirkende Verunreinigungen zurückzuführen.

¹¹ R. Scholl, S. Hass und H. K. Meyer, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 107.

¹² R. Scholl, S. Hass und H. K. Meyer, Ber. D. ch. G. 62, 1929, S. 111.

Zinkstaubdestillation des Anthrahydrochinon-1,5-dikarbonsäuredilaktone (gewonnen aus Perylen nach Versuch 1) und der Anthrachinon-1,5-dikarbonsäure (gewonnen nach Versuchen 2a—d).

Bei der Zinkstaubdestillation des Dilaktone bzw. der Säure erhält man ein gelblich gefärbtes, in Blättchen kristallisiertes Sublimat. Das Sublimat wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig gereinigt. Farblose Blättchen vom F. P. 213° (unk.).

4·263 mg Substanz gaben 14·78 mg CO₂ und 2·06 mg H₂O

4·170 mg " " 14·44 mg CO₂ " 2·13 mg H₂O

4·255 mg " " 14·69 mg CO₂ " 2·205 mg H₂O.

C₁₄H₁₀. Ber.: C 94·34, H 5·66%.

Gef.: C 94·55, 94·44, 94·38, H 5·41, 5·71, 5·81%.

Zur weiteren Identifizierung wurde der Kohlenwasserstoff auf die übliche Weise in Eisessig mit Chromsäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt bildet gelbliche Nadeln, die die charakteristische Küpe des Anthrachinone geben. F. P. 282° (unk.), Mischschmelzpunkt mit reinem Anthrachinon zeigt keine Depression.

Für die freundliche Überlassung der Vergleichspräparate danken wir Herrn Prof. Dr. R. Scholl herzlich.

Studien zum Ramaneffekt

V. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (C = O- und C = C-Doppelbindung; Halogenderivate)

Von

A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, korr. Mitglied
d. Akad. d. Wissensch.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Oktober 1929)

Wir berichten im folgenden über die Ramanspektren von 27 neu ausgemessenen organischen Substanzen; es handelt sich um einigermaßen leicht erhältliche Verbindungen, die eine C = O- oder C = C-Doppelbindung aufweisen, sowie um Chlor- und Bromderivate. Wir haben dabei, um über ein nach einheitlicher Methode gewonnenes Zahlenmaterial zu verfügen, auch Substanzen, die schon von anderer Seite ausgemessen wurden, neuerlich bestimmt; dies erscheint nicht überflüssig, da sich doch in einigen Fällen nicht unerhebliche Unterschiede in den verschiedenen Befunden einstellten. Bezüglich Apparatur und Methodik, Anlage der fortlaufend nummerierten Tabellen und der graphischen Darstellung verweisen wir auf unsere bisherigen, im weiteren mit den römischen Ziffern I bis IV zitierten Mitteilungen¹.

Äthylalkohol (Tabelle 43).

Vorbehandlung: fünfstündiges Kochen mit Kalziumoxyd mit nachfolgender Destillation. Temperatur 18°, Spaltweite 0.05 mm, Expositionszeit 5 Stunden. Das Spektrum zeigt schwachen Untergrund; drei sehr diffuse Linien blieben ungeklärt.

S. Venkateswaran und A. Karl² geben für Äthylalkohol die folgenden Ramanfrequenzen an: 884 (5), 1165 (2), 1272 (1), 1461 (3), 2814 (1), 2872 (2), 2930 (3), 2973 (3).

A. S. Ganesan und S. Venkateswaran³ finden anscheinend auf einer neuerlichen Aufnahme die Frequenzen:

¹ A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Wiener Berichte (IIa) 138, 1929, S. 41, 335, 419 und 607. Diese Arbeiten sind abgedruckt auch in den Monatsheften für Chemie.

² S. Venkateswaran und A. Karl, Z. physikal. Chem. B. 1, 1928, S. 466.

³ A. S. Ganesan und S. Venkateswaran, Indian Journ. of Phys. IV/3, 1929, S. 195.

Tabelle 43.

Äthylalkohol, C_2H_5OH , Pl. 128.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24461	3 br.	<i>q</i> —2927 [<i>p</i>]	22058	3	<i>e</i> —880	21550	0	<i>i</i> —2966 [<i>f</i>]
24419	3 br.	<i>q</i> —2969 [<i>o,p</i>]	21891	1	<i>e</i> —1047	21496	2	<i>e</i> —1442
24371	0, s. br.	<i>p</i> —2982 [<i>o</i>]	21808	4 s. br.	<i>k</i> —2897	20065	$\frac{1}{2}$	Hg [<i>e</i> —2873]
24334	5	Hg [<i>o</i> —2959]	21781	5 br.	<i>k</i> —2924	20011	1	<i>e</i> —2927
23826	1 br.	<i>k</i> —879	21741	3	<i>k</i> —2964	19965	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> —2973
23656	00	<i>k</i> —1049 [<i>i</i>]	21672	0 s. br.	?	19330	$\frac{1}{4}$ s. br.	?
23252	2	<i>k</i> —1453	21597	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> —2919 [<i>g</i>]	19264	$\frac{1}{4}$ s. br.	?
ν	880 (3); 1048 (1); 1447 (2 br.); 2890 (4 s. br.); 2926 (5 br.); 2968 (3).							

450 (0), 884 (3), 1047 (1), 1165 (0), 1272 (1), 1461 (2), 2872 (2), 2930 (4), 2973 (2). Hiezu sei bemerkt, daß $\nu' = 450$ nur einmal als schwache verschobene Linie auftritt (bei $\nu_1 = 22488$) und in unserem Spektrogramm fehlt. Gleicherweise fehlt bei uns die Linie $\nu_1 = 23430$, die von den Autoren als *k*—1275 gedeutet wird; die entsprechende Linie *e*—1269 = 21669 kommt zwar in unserer Aufnahme als $\nu_1 = 21672$ vor (Tabelle 43), jedoch so schwach und diffus, daß wir ihre Zuordnung offengelassen haben. Zu der von den indischen Autoren in Tabelle IV ihrer Arbeit angegebenen Frequenz $\nu' = 1165$ findet sich in der zugehörigen Tabelle XXXII keine entsprechende Unterlage; vielleicht ist diese Linie der ersten Arbeit entnommen. Jedenfalls fehlt sie bei uns.

Diäthyläther (Tabelle 44).

Vorbehandlung: keine. Temperatur 16°, Spalt 0.05 mm, Expositionszeit 4 Stunden. Es ergibt sich ein nur schwaches Spektrum auf geringem Untergrund; insbesondere fehlen die Linien im violetten Teil. Daher ist die Zuordnung für die nur einmal vorkommenden Verschiebungen um 835 und 922 cm^{-1} unsicher.

Bereits R. W. Wood⁴ hat für Äther ebenso wie für Äthylalkohol Reproduktionen von Ramanaufnahmen mitgeteilt, dieselben aber anscheinend nicht ausgemessen. Wir haben beide Substanzen neuerlich aufgenommen, da sie als Lösungsmittel für feste Körper (vgl. weiter unten Hexachloräthan) dienen sollten. Nach Fertigstellung unserer Beobachtungen erschien die eben zitierte Arbeit von Ganesan und Venkateswaran, in welcher sich für Diäthyläther die folgenden Angaben finden: 441 (3), 798 (0), 845 (3), 923 (2), 1027 (1), 1082 (0), 1150 (1), 1197 (0), 1263 (1), 1334 (1), 1457 (2), 2871 (6), 2936 (6), 2977 (6). Dies sind um sechs Ramanfrequenzen

⁴ R. W. Wood, Phil. Mag. 6, 1928, S. 729.

Tabelle 44.
Diäthyläther, $C_2H_5OC_2H_5$, Pl. 131.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24461	2 br.	<i>q</i> —2927	22016	1 br.	<i>e</i> —922?	21590	0 br.	<i>i</i> —2926
24418	2 s.br.	<i>q</i> —2970 [<i>p</i>]	21906	2 br.	<i>f</i> —1089	21545	00	<i>i</i> —2971
24371	00 s.br.	<i>o</i> —2922 [<i>p</i>]	21847	4 s.br.	<i>e</i> —1091 [<i>k</i>]	21490	2 br.	<i>e</i> —1448
23256	2 br.	<i>k</i> —1449	21784	4	<i>k</i> —2921	20071	1	<i>e</i> —2867 [Hg]
22503	2	<i>e</i> —435	21734	3	<i>k</i> —2971	20008	1	<i>e</i> —2930
22103	2	<i>e</i> —835?	21666	0 s.br.	<i>i</i> —2850	17871	1	<i>c</i> —437
ν	436 (2); (835) (2); (922) (1 br.); 1090 (4 s. br.); 1448 (2 br.); 2858 (3 s. br.); 2926 (4 br.); 2973 (3 br.).							

mehr, als wir gefunden haben. Davon kommen aber die Verschiebungen um 1027, 1150, 1197, 1334 nur je einmal vor, sind also unsicher; die Verschiebung um 1263 kommt zwar ein zweites Mal vor (bei $\nu_1 = 21660$), wird aber dort, so wie bei uns, als sehr breit bezeichnet, hat also wohl anderen Ursprung.

Die nun folgenden fünf Substanzen sind solche, die eine C = O-Doppelbindung aufweisen.

Propionaldehyd (Tabelle 45) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmal destilliert. Temperatur 17°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 3½ Stunden. Wir erhielten unter diesen Bedingungen ein nur schwaches Spektrum auf merklichem Untergrund. Eine Linie von 27 blieb bezüglich der Zuordnung ungeklärt.

Tabelle 45.
Propionaldehyd, C_2H_5COH , Pl. 138.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24448	2 br.	<i>q</i> —2940 [<i>p</i>]	22088	2	<i>e</i> —850 [<i>g</i>]	21724	3 br.	<i>k</i> —2981
24406	2 s.br.	<i>q</i> —2982 [<i>p</i>]	22039	00	<i>f</i> —956	21617	2 s.br.	<i>i</i> —2899 [<i>f</i>]
23858	½	<i>k</i> —847	21980	2 s.br.	<i>e</i> —958 [<i>g</i>]	21551	3 br.	<i>e</i> —1387 [<i>f</i>]
23314	1 br.	<i>k</i> —1391	21935	1 br.	<i>f</i> —1060	21489	2 br.	<i>e</i> —1449
23251	00	<i>k</i> —1454	21884	1 s.br.	<i>e</i> —1054	21219	2	<i>e</i> —1719
22423	½	?	21810	5 s.br.	<i>k</i> —2895	20034	1	<i>e</i> —2904
22148	00	<i>f</i> —847	21763	4	<i>k</i> —2942	19996	1	<i>e</i> —2942
ν	849 (2); 957 (2 br.); 1057 (1 br.); 1389 (3 br.); 1452 (2 br.); (1719) (2); 2898 (5 s. br.); 2942 (4); 2981 (3 br.).							

Formamid (Tabelle 46) (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“).

Vorbehandlung: zweimalige Destillation unter vermindertem Druck. Temperatur 23°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit

2 Stunden. Es ergab sich ein schwaches Spektrum mit sehr diffusen Linien auf ganz schwachem Untergrund. Drei Linien von 16 bleiben ungeklärt; die Linie $\nu' = 599$ ist, weil nur einmal vorkommend, unsicher.

Tabelle 46.

Formamid, HCONH_2 , Pl. 142, 154.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
23606	1 s.br.	<i>k</i> —1099	22339	3 s.br.	<i>e</i> —599	21266	3 s.br.	<i>e</i> —1672
23393	3 s.br.	<i>k</i> —1312	21947	$\frac{1}{2}$?	20846	00	<i>e</i> —2092
23314	5	<i>k</i> —1391	21830	5 s.br.	<i>k</i> —2875 [<i>e</i>]	20047	1 s.br.	<i>e</i> —2891
23119	2 s.br.	<i>k</i> —1586	21628	3 s.br.	<i>e</i> —1310	18044	0	?
23016	00	<i>k</i> —1689	21551	5	<i>e</i> —1387			
22627	00?	?	21358	1 s.br.	<i>e</i> —1580			
ν'	(599) (3 s. br.); 1104 (2 s. br.); 1313 (3 s. br.); 1389 (5); 1583 (2 s. br.); 1680 (3 s. br.); 2883 (3 s. br.?).							

Azetamid (Tabelle 47) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: Umkristallisation aus Alkohol (durch Ausfällen mit Äther). Temperatur 85°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 2 Stunden. Die Platte zeigt starken Untergrund mit schwachen, sehr diffusen Ramanlinien, so daß die Ausmessung schwierig und das erhaltene Zahlenmaterial wahrscheinlich unvollständig ist; dementsprechend konnten fünf von den erkennbaren 17 Linien nicht zugeordnet werden.

Tabelle 47.

Azetamid, CH_3CONH_2 , Pl. 129, 156.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24453	00	<i>q</i> —2935	22794	2 br.	?	21336	$\frac{1}{2}$ s.br.	<i>e</i> —1602
24149	2	<i>k</i> —556	22375	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> —563	20001	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —2937
24091	0	?	22077	2 br.	<i>e</i> —861	19937	$\frac{1}{4}$?
23938	00	<i>i</i> —578	21775	3 br.	<i>k</i> —2930	17863	$\frac{1}{2}$?
23846	2	<i>k</i> —859	21587	1 s.br.	<i>i</i> —2929	17785	0	<i>e</i> —523
23595	0	?	21542	1 s.br.	<i>e</i> —1396			
ν'	555 (1 br.); 860 (2 br.); (1396) (1 s. br.); (1602) ($\frac{1}{2}$ s. br.); 2932 (3 br.).							

Zyanessigsäures Äthyl (Tabelle 48) (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“).

Vorbehandlung: einmal fraktioniert. Temperatur 17°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 3 Stunden. Man erhält auf starkem Untergrund 23 verschobene Linien, von denen zwei nicht zugeordnet werden konnten.

Tabelle 48.

Zyanessigsäures Äthyl, $\text{CNCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, Pl. 141.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24455	3 br.	<i>q</i> —2933	22449	4 br.	<i>k</i> —2256	21540	2	<i>e</i> —1398 [<i>f</i> , <i>i</i>]
24414	3 br.	<i>q</i> —2974 [<i>p</i>]	22259	00 s.br.	<i>i</i> —2257	21490	2	<i>e</i> —1448
24336	5	Hg [<i>k</i> —369]	22091	2	<i>e</i> —847 [<i>f</i>]	21192	2	<i>e</i> —1746
23857	0 br.	<i>k</i> —848	22031	2	<i>e</i> —907	20676	4	<i>e</i> —2262
23799	0 br.	<i>k</i> —906	21914	$\frac{1}{2}$?	20002	3 br.	<i>e</i> —2936
23317	2 br.	<i>k</i> —1388 [<i>m</i>]	21835	$\frac{1}{2}$?	19961	2 s.br.	<i>e</i> —2977
23254	2 br.	<i>k</i> —1451	21774	6 s.br.	<i>k</i> —2931	17953	3	<i>c</i> —355
22585	3	<i>e</i> —353	21728	5 s.br.	<i>k</i> —2977			
ν'	354 (3); 847 (2); 907 (2); 1393 (2); 1449 (2 br.); (1746) (2); 2258 (4); 2935 (5 br.); 2977 (4 s. br.).							

Das zyanessigsäure Methyl wurde von A. Petrikaln und J. Hochberg⁵ ausgemessen. Ihre Ergebnisse, die in den Hauptlinien vergleichbar sein sollten, waren: $\nu' = 900, 2266, 2948 \text{ cm}^{-1}$.

Ammoniumazetat (Tabelle 49) (Bezeichnung: „Kahlbaum zur Analyse“).

Vorbehandlung: einmalige Umkristallisation aus Wasser, Temperatur 21° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit $4\frac{1}{2}$ Stunden. Die Substanz wurde in wässriger Lösung (63 Gewichtsprocente Salz) verwendet und gab zwölf schwache und diffuse Ramanlinien auf starkem Untergrund.

Tabelle 49.

Ammoniumazetat, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Pl. 145.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24458	0	<i>q</i> —2930	23295	1 s.br.	<i>k</i> —1410	21591	2	<i>e</i> —1347 [<i>i</i>]
24047	00	<i>k</i> —658	22291	1	<i>e</i> —647	21529	2 s.br.	<i>e</i> —1409
23783	2	<i>k</i> —922	22015	3	<i>e</i> —923	21182	00	<i>e</i> —1756
23360	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> —1345	21780	4 s.br.	<i>k</i> —2925	20012	1	<i>e</i> —2926
ν'	653 (1); 923 (3); 1346 (2); 1410 (1 s. br.); (1756) (0 s. br.); 2927 (4 s. br.).							

Natriumazetat (Tabelle 50) (Bezeichnung: „Kahlbaum zur Analyse“).

Vorbehandlung: einmalige Umkristallisation aus Wasser. Temperatur 23° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit 6 Stunden. In wässriger Lösung mit zirka 42 Gewichtsprozenten Salz gab die

⁵ A. Petrikaln und J. Hochberg, Z. physikal. Chem. 4, 1929, S. 299.

Substanz ebenfalls ein nur schwaches Spektrum mit diffusen, manchmal bandenartigen Linien auf geringfügigem Untergrund. Drei Linien blieben ungeklärt, darunter zwei, die ähnlich wie bei Alkohol (Tabelle 43) zu Ramanfrequenzen um $\nu' = 3600\text{ cm}^{-1}$ führen würden, wenn man sie als zu Hg-*e* gehörig auffassen dürfte. Es muß bemerkt werden, daß die Lage der Frequenzen $\nu' = 1756$ und $\nu' = 1649$ in den Tabellen 49 und 50 wegen der starken Verwaschenheit der Linien nur angenähert bestimmt werden konnte.

Tabelle 50.

N a t r i u m a z e t a t, CH_3COONa , Pl. 155.

[illegible]

Die weiter folgenden 18 Tabellen wurden an Chlor- und Bromderivaten gewonnen.

Chloroform (Tabelle 51) (Bezeichnung: „Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke“).

Vorbehandlung: einmaliges Fraktionieren unter Verwerfung von Vor- und Nachlauf. Temperatur 18°, Spalt 0.05 mm.

Tabelle 51.

Chloroform, CHCl_3 , Pl. 118.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24446	4 br.	$k-259$	23492	2 br.	$k-1213$	22273	7	$e-665$
24369	4 br.	$q-3019$	23363	00	$f+368$	22181	4 br.	$e-757$
24335	8	Hg $h[k, p]$	23302	2	$e+364 [i]$	21724	2	$e-1214$
24272	2	$o-3021$	23254	$\frac{1}{4}$	$f+259$	21694	4	$k-3011$
24258	1	$i-258$	23197	4	$e+259$	21502	2	$i-3014$
24151	1	$i-365$	22796	3	?	21448	$\frac{1}{4}$?
24038	4	$k-667$	22737	2	$f-258$	19921	1	$e-3017$
23946	3 br.	$k-759$	22677	8	$c-261 [g]$	18051	4	$c-257$
23852	2	$i-664$	22635	1	$f-360$	17946	4	$c-362$
23768	1 s.br.	$i-748$	22575	7	$c-363$	17644	2	$c-664$
23601	$\frac{1}{4}$	$e+663$	22374	$\frac{1}{4}$	$g-665$	17549	1	$c-759$
23573	1 br.	?	22333	1	$f-662$			

ν	259 (6); 364 (5); 664 (5); 756 (4 br.); 1214 (2 br.); 3016 (3 br.).
-------	---

Expositionszeit $3\frac{1}{2}$ Stunden. Auf ganz schwachem Untergrund ergaben sich 35 verschobene Linien, von denen drei ungeklärt blieben.

Chloroform wurde bereits von P. Pringsheim und B. Rosen⁶ sowie kürzlich wieder von Ganesan und Venkateswaran (l. c.) aufgenommen; die Ramanfrequenzen, die von ersteren aus 16, von letzteren aus 31 verschobenen Linien abgeleitet wurden, sind im folgenden unseren Zahlen gegenübergestellt:

Pringsheim, Rosen.257 (4); 368 (4); 666 (4); (766) (3); (1214) (2) 3009 (2).
Ganesan, Venkateswaran. .	.261 (5); 367 (6); 669 (6); 762 (3); 1218 (2); (1441) (1); 3019 (4).
Dadiou, Kohlrausch.259 (6); 364 (5); 664 (5); 756 (4 br.); 1214 (2 br.); 3016 (3 br.).

Bromof orm (Tabelle 52) (Bezeichnung: „Kahlbaum DAB 6“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Temperatur 16° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit 3 Stunden. Kräftiges, linienreiches Ramanspektrum auf ganz schwachem Untergrund.

Aus den 40 Linien der Tab. 52 lassen sich sechs Ramanfrequenzen ableiten; analog finden Ganesan und Venkateswaran aus einer Aufnahme mit 22 verschobenen Linien die folgenden fünf Ramanfrequenzen: 154 (3), 223 (3); 540 (2); 657 (2); 3020 (0).

Tabelle 52.

Bromof orm, CHBr_3 , Pl. 140.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24934	1	$k+229$	23477	1	$e+539$	19918	$\frac{1}{2}$	$e-3020$
24865	2	$k+160$	23214	$\frac{1}{2}$	$f+219$	18530	2	$c+222$
24552	3	$k-153$	23157	4	$e+219$	18462	2	$c+154$
24485	3	$k-220$	23089	5	$e+151$	18155	5	$c-153$
24366	2 br.	$q-3022\ [i]$	22784	10	$e-154\ [f]$	18086	5	$c-222$
24335	6	Hg [$p-3018$]	22716	10	$c-222$	17766	3	$c-542$
24295	1	$i-221$	22497	$\frac{1}{2}$	$g-542$	17657	2 br.	$c-651$
24269	1 br.	$o-3024$	22457	1	$f-538$	17547	2 br.	$b+219$
24166	3	Hg [$k-539$]	22399	7	$e-539$	17485	2	$b+157$
24050	3 s.br.	$k-665$	22283	5 s.br.	$e-655$	17175	1	$b-153$
23979	$\frac{1}{2}$	$i-537$	21795	2 br.	$e-1143$	17111	1	$b-217$
23865	0	$i-651$	21671	4	$k-3034$			
23560	0	$k-1145$	21508	1 br.	$i-3008$			
<hr/>								
ν	154 (7); 221 (8); 539 (6); 653 (5 s. br.); 1144 (2 br.); 3021 (4 br.).							

⁶ P. Pringsheim und B. Rosen, Ztschr. Physik 50, 1928, S. 741.

Methylenchlorid (Tabelle 53) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmal destilliert. Temperatur 18°, Spalt 0.05 mm, Expositionszeit $3\frac{3}{4}$ Stunden. Von den 30 Linien der Tabelle 53 blieb die Zuordnung von zweien ungeklärt. Pringsheim-Rosen (l. c.) leiten aus einer Aufnahme mit sieben Linien die drei Ramanfrequenzen: 285 (2), 700 (3), 2982 (2) ab. Anscheinend war die von ihnen ausgemessene Platte unterexponiert, denn die Existenz der restlichen von uns angegebenen Linien dürfte nicht zweifelhaft sein.

Tabelle 53.

Methylenchlorid, CH_2Cl_2 , Pl. 125.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24417	2	<i>k</i> —288	23553	0	<i>k</i> —1152	21884	00	<i>g</i> —1155
24402	3 br.	<i>q</i> —2986	23286	2	<i>k</i> —1419	21793	1	<i>e</i> —1145
24368	2 br.	<i>p</i> —2985	23225	3	<i>k</i> —1480[+ <i>e</i>]	21725	5 br.	<i>k</i> —2980
24335	4	Hg <i>h</i> [<i>k</i> —370]	22716	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> —279	21661	2	?
24304	2 br.	<i>o</i> —2989	22657	5	<i>e</i> —281	21531	3	<i>e</i> —1407[<i>i</i>]
24237	$\frac{1}{2}$ br.	<i>i</i> —279	22577	1	?	21475	0	<i>e</i> —1463?
24008	4	<i>k</i> —697	22347	$\frac{1}{2}$	<i>g</i> —692	19955	2	<i>e</i> —2983
23970	1	<i>k</i> —735	22303	1	<i>f</i> —692 [<i>g</i>]	18025	3	<i>e</i> —283
23814	1	<i>i</i> —702	22239	6	<i>e</i> —699	17612	3	<i>e</i> —696
23785	00	<i>i</i> —731	22201	3	<i>e</i> —737			
23641	00	<i>e</i> +703						
ν	283 (5); 697 (6); 734 (3); 1151 (1); 1413 (2); 1472 (2); 2985 (5 br.).							

Tabelle 54.

Butylehlorid (tertiär), $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, Pl. 151.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24461	3 br.	<i>q</i> —2927 [<i>p</i>]	22573	3	<i>e</i> —365	21499	3 s.br.	<i>e</i> —1439
24409	3 s.br.	<i>k</i> —296[<i>p, o</i>]	22436	00	<i>f</i> —559	20041	00	Hg [<i>e</i> —2897]
24366	2	<i>o</i> —2927	22376	8	<i>e</i> —562	20010	2 s.br.	<i>e</i> —2928
24139	3	Hg [<i>k</i> —566 <i>i</i>]	22134	3	<i>e</i> —804	19962	2 s.br.	?
23898	1	<i>k</i> —807	22017	1	<i>g</i> —1022?	18006	2	Hg [<i>e</i> —302]
23308	0	<i>e</i> +370	21987	1	<i>f</i> —1008?	17938	2	<i>e</i> —370
23253	3 s.br.	<i>k</i> —1452	21917	1 s.br.	<i>e</i> —1021?	17740	4	<i>e</i> —568
22703	00	<i>m</i> —2889	21813	2	<i>k</i> —2892	17500	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —808
22639	3	<i>e</i> —299	21786	7	<i>k</i> —2919			
ν	299 (3); 368 (3); 564 (6); 806 (3); 1017 (1); 1445 (3 s. br.); 2893 (2 br.); 2925 (6 br.).							

Butylchlorid (tertiär) (Tabelle 54) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmal fraktioniert. Temperatur 18° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit 3 Stunden. Die Substanz ergab ein untergrundfreies Spektrum mit 26 Linien, von denen eine keine Zuordnung fand; die Zuordnung der Frequenz 1017 erscheint, trotz ihres dreimaligen Vorkommens, wegen der unwahrscheinlichen Intensitätsverhältnisse fraglich.

Hexachloräthan (Tabelle 55 und 56) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Die Substanz wurde sowohl als alkoholische (32 g in 110 cm^3) wie als ätherische (55 g in 150 cm^3) Lösung untersucht. In der Vorbehandlung wurde sie einmal aus Alkohol umkristallisiert. Die Aufnahmebedingungen waren bei der Alkohol-lösung 65° , 0.06 mm Spaltweite und 4 Stunden Exposition; bei der Ätherlösung 18° , 0.06 mm Spaltweite und 3 Stunden Exposition. In letzterem Falle bildete sich ein starker Untergrund aus, auf welchem die verschobenen Linien oft nur schwer erkennbar waren.

Tabelle 55.

Hexachloräthan, C_2Cl_6 in Alkohol, Pl. 130.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
24463	1 br.	$q-2925 [p]$	23253	0	$k-1452$	21784	4 br.	$k-2921$
24419	1 br.	$q-2969 [p,o]$	22792	2	$f-203; e-146?$	21742	2	$k-2963$
24370	$\frac{1}{2}\text{ s.br.}$	$o-2923 [k]$	22719	2	$e-219$	21495	1 br.	$e-1443$
24279	$\frac{1}{4}$	$k-426$	22601	2	$e-337$	20009	1	$e-2929$
23827	$\frac{1}{2}$	$k-878$	22513	2	$e-425$	19960	00	$e-2978$
23669	00	$k-1036$	22061	2	$e-877$	19332	0	?
23431	00	$f+436$	21898	$\frac{1}{2}$	$e-1040$	18089	$\frac{1}{2}$	$e-219$
23371	00	$e+433$	21830	2 br.	$k-2875$	17877	1	$e-431$
ν Alkohol: 878 (2); 1038 ($\frac{1}{2}$); 1448 (1 br.); 2878 (2 br.); 2926 (4 br.); 2970 (2). Hexachloräthan: (146) (2?) 219 (2); (337) (2); 428 (2).								

Trennt man in den beiden Tabellen von den ermittelten Ramanfrequenzen diejenigen ab, die aus Tabelle 43 und 44 bereits für Alkohol und Äther bekannt sind, so zeigen die übrigen bleibenden und dem Hexachloräthan zuzuschreibenden Frequenzen Übereinstimmung sowohl im Zahlenwert als in der relativen Intensität; man erkennt aus dem Vergleich beider Tabellen 55 und 56, daß Äther und C_2Cl_6 zufällig beide an der Stelle 431 eine Eigenschwingung aufweisen. Und man erkennt auch an diesem Beispiele, daß die zwischenmolekularen Kräfte keinen Einfluß auf die Ramanfrequenzen ausüben. Wenn daher

Tabelle 56.

Hexachloräthan, C₂Cl₆ in Äther, Pl. 156 und 159.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24486	1/2	<i>k</i> —219 [<i>p</i>]	23251	1/2	<i>k</i> - 1454	21726	2	<i>k</i> —2979
24458	2	<i>q</i> —2930	22793	1/4	<i>f</i> -202; <i>e</i> -145?	21577	0	<i>i</i> —2939
24417	2 br.	<i>q</i> —2971 [<i>p</i>]	22719	2	<i>e</i> —219	21487	2	<i>e</i> —1451
24364	1	<i>k</i> —341 [<i>p</i> , <i>o</i>]	22603	2	<i>e</i> —335	20072	1 br.	<i>e</i> —2866
24310	0	<i>o</i> —2983	22511	3 br.	<i>e</i> —427	20008	1	<i>e</i> —2930
24273	1	<i>k</i> —432	22094	1	<i>e</i> —844	19960	1	<i>e</i> —2978
23870	1	<i>k</i> —835	22016	0	<i>e</i> —922	18094	0	<i>e</i> - 214
23551	1/2	?	21908	1/4	<i>f</i> —1087	17964	00	<i>e</i> —344
23430	0	<i>i</i> —1086	21850	3 br.	<i>k</i> —2855 [<i>e</i>]	17877	1	<i>e</i> —431
23372	0	<i>e</i> +434	21776	2	<i>k</i> —2929 [<i>e</i>]			
ν' Äther: 431 (3 br.) 840 (1); (922) (0); 1087 (1); 1452 (2); 2855 (3 br.); 2932 (2); 2978 (2 br.). Hexachloräthan: (145) (1/4?); 214 (2); 340 (2); 431 (3 br.).								

kürzlich Dickinson, Dillon und Rasetti⁷ feststellen konnten, daß der Ramanbefund für gasförmiges NH₃ ($\nu' = 3334$) verschieden sei von dem für flüssiges NH₃ ($\nu' = 3298$ und 3215 cm^{-1}), so dürfte dieser Unterschied wohl auf Polymerisation zurückzuführen sein.

Tabelle 57.

Tetrachloräthan, C₂H₂Cl₄, Pl. 119.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24616	1	<i>q</i> —2772	23293	3	<i>e</i> +355	22141	6 br.	<i>e</i> —797
24467	0	<i>k</i> —238	23230	2	<i>e</i> +292	21922	1/2	<i>k</i> —2783
24403	3 br.	<i>q</i> —2985	23118	3	<i>e</i> +180	21723	7 br.	<i>k</i> —2982[<i>e</i>]
24366	1 br.	<i>p</i> —2987	22767	4	<i>e</i> —171	21538	1 br.	<i>i</i> —2978
24352	2	<i>k</i> —353	22700	3	<i>e</i> —238	19956	2	<i>e</i> —2982
24304	2 br.	<i>o</i> —2989	22651	4	<i>e</i> —287 [<i>f</i>]	19139	2	<i>e</i> —169
24159	1 br.	<i>k</i> —546 [<i>i</i>]	22619	1/4	?	18075	2	<i>e</i> —233
24057	2	<i>k</i> —648	22588	6	<i>e</i> —350	18026	2	<i>e</i> —282
23938	0	<i>k</i> —767	22540	2	<i>e</i> —398	17957	4	<i>e</i> —351
23906	4 br.	<i>k</i> —799	22395	3	<i>e</i> —543	17917	1/4	<i>e</i> —391
23872	0	<i>i</i> —644	22359	1/2	<i>f</i> —636	17770	1	<i>e</i> —538
23585	0	<i>e</i> +647	22293	5	<i>e</i> —645	17667	2	<i>e</i> —641
23495	2	<i>k</i> —1210	22238	00	<i>f</i> —757	17560	1/4	<i>e</i> —748
23343	00	<i>f</i> +348	22178	2	<i>e</i> —760	17514	2	<i>e</i> —794
ν' 173 (4); 236 (3); 287 (4); 351 (6); 395 (2); 542 (2); 644 (4); 761 (2); 797 (5 br.); (1212) (2); 2777 (1/2); 2986 (6 br.).								

⁷ R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti, Physikal. Rev. 34, 1929, S. 582.

Tetrachloräthan (Tabelle 57) (Bezeichnung: „Kahlbaum, rein“).

Vorbehandlung: zweimaliges Fraktionieren; Temperatur 18°, Spalt 0.05 mm. Expositionszeit 2½ Stunden. Die Substanz gab ein fast untergrundfreies Spektrum mit stark diffusen Ramanlinien. Von 42 Linien blieb eine schwache ungeklärt. Pringsheim - Rosen (l. c.) erhalten aus einem Spektrum mit 31 verschobenen Linien die Ramanfrequenzen: $\nu' = 169$ (3); 237 (3); 285 (3); 350 (4); 546 (3); 645 (4); 761 (2); 807 (4); 2983 (2).

Tetrabromäthan (Tabelle 58) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: zweimalige Destillation; Temperatur 23°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 2 Stunden. Eine Ausdehnung der Expositionszeit erschien wegen zunehmender Trübung der

Tabelle 58.

Tetrabromäthan, C₂H₂Br₄, Pl. 150 und 153.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24592	0	<i>q</i> —2796	23508	2	<i>k</i> —1197 [<i>i</i>]	21925	3	<i>e</i> —1013 [<i>k</i>]
24557	½	<i>k</i> —148 [<i>p</i>]	23479	½	<i>e</i> +541	21851	0	<i>f</i> —1144
24516	10	Hg \bar{d} [<i>k</i> , <i>o</i>]	23212	½	<i>f</i> +217	21801	3 s.br.	<i>e</i> —1137
24486	5	<i>k</i> —219	23156	6	<i>e</i> +218	21746	2	<i>e</i> —1192 [<i>i</i>]
24404	3 br.	<i>q</i> —2984	23114	2	<i>e</i> +176	21720	4	<i>k</i> —2985
24368	1	<i>p</i> —2985 [<i>i</i>]	23083	2	<i>e</i> +145	21536	2 s.br.	<i>i</i> —2980
24300	1	<i>o</i> —2993 [<i>i</i>]	22825	3	<i>f</i> —170 [<i>g</i>]	19951	2	<i>e</i> —2987
24256	½	<i>k</i> —449	22797	5	<i>e</i> —141	18531	1	<i>e</i> +223
24169	3	<i>k</i> —536	22765	5	<i>e</i> —173 [<i>f</i>]	18159	0	<i>e</i> —149
24092	0	<i>i</i> —424	22723	10	<i>e</i> —215	18137	½	<i>e</i> —171
24045	1	<i>k</i> —660	22472	4	<i>e</i> —466 [<i>f</i>]	18093	6	<i>e</i> —215
23994	4	<i>k</i> —711 [<i>i</i>]	22407	7	<i>e</i> —531	17866	2	<i>e</i> —442
23808	1	<i>i</i> —708	22332	2	<i>f</i> —663 [<i>g</i>]	17784	3	<i>e</i> —524
23693	1	<i>k</i> —1012	22281	4	<i>e</i> —657 [<i>f</i>]	17626	8 dopp.	Hg, <i>e</i> —682
23556	1 s.br.	<i>k</i> —1149	22230	10	<i>e</i> —708	17123	2	<i>e</i> —1185
ν'	146 (5); 173 (5); 218 (8); 445 (4); 533 (5); 660 (4); 709 (8); 1013 (2); 1143 (3 s.br.); 1191 (2); 2796 (1); 2986 (4 br.).							

Substanz zwecklos. Es ergab sich ein Spektrum mit starkem Untergrund, sehr starken, unverschoben gestreuten, aber auch kräftigen verschoben gestreuten Linien; letztere, 45 an der Zahl, konnten alle zugeordnet werden.

Dichloräthan (Tabelle 59) (Bezeichnung: „Kahlbaum, rein“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation; Temperatur 18°, Spalt 0.05 mm, Expositionszeit 2½ Stunden. Die Platte erscheint etwas unterexponiert; trotzdem sind auf der fast untergrund-

freien Aufnahme 42 verschobene Linien ausmeßbar, von denen zwei nicht zugeordnet werden konnten; die Realität von $\nu' = 120$ erscheint wenig sicher, die Linie $\nu' = 1236$ ist wahrscheinlich doppelt.

Tabelle 59.

Dichloräthan, $C_2H_4Cl_2$, Pl. 120.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24582	00	<i>k</i> —123?	23243	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> +295	22005	$\frac{1}{4}$	<i>e</i> —933
24465	00	<i>k</i> —240	23211	$\frac{1}{4}$	<i>i</i> —1305	21895	0	?
24431	3 br.	<i>q</i> —2947	22821	2 br.	<i>e</i> —117?	21838	0	?
24397	3 br.	<i>p</i> —2956	22680	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> —258	21751	5 br.	<i>k</i> —2954
24301	00	<i>k</i> —404	22641	3	<i>e</i> —297	21707	2 br.	<i>e</i> —1231
24054	1	<i>k</i> —651	22592	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —403	21640	1 br.	<i>e</i> —1298
24034	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —671	22535	1	<i>e</i> —403	21564	1 br.	<i>i</i> —2952
23956	3 br.	<i>k</i> —749	22399	00	<i>g</i> —640	21512	2 br.	<i>e</i> —1426
23779	00	<i>k</i> —926	22340	0	<i>f</i> —655	19982	1	<i>e</i> —2956
23755	1	<i>i</i> —761	22291	4	<i>e</i> —647 [<i>g</i>]	18047	00	<i>c</i> —261
23497	$\frac{1}{2}$	} <i>k</i> —1240	22270	1	<i>e</i> —668 [<i>f</i>]	18014	1	Hg [<i>c</i> —294]
23433	$\frac{1}{2}$		22190	4	<i>e</i> —748	17910	$\frac{1}{4}$	<i>c</i> —398
23401	1	<i>k</i> —1304	22114	0	<i>g</i> —925	17660	1	<i>c</i> —648
23278	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> —1427	22068	$\frac{1}{4}$	<i>f</i> —927	17561	1	<i>c</i> —747
ν'	120? (2 br.); 253 ($\frac{1}{2}$); 295 (3); 402 (1); 648 (3); 670 (1); 750 (4); 928 ($\frac{1}{4}$); 1236 (2 br.); 1302 (1 br.); 1426 (2 br.); 2955 (5 br.).							

Tabelle 60.

Dibromäthan, $C_2H_4Br_2$, Pl. 152.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24896	1	<i>k</i> +191	23447	5	<i>k</i> —1258	21736	5	<i>k</i> —2969 [<i>f</i>]
24516	10	Hg <i>i</i> [<i>k</i> —189]	23260	1 br.	<i>k</i> —1445 [<i>i</i>]	21690	6	<i>e</i> —1248
24436	1	<i>q</i> —2952	23124	3	<i>e</i> +186	21554	1 s. br.	<i>i</i> —2962
24417	3	<i>q</i> —2971	22791	3	?	21511	1 s. br.	<i>e</i> —1427
24380	2	<i>p</i> —2973	22748	5	<i>e</i> —190	19970	2 br.	<i>e</i> —2968
24156	3	Hg [<i>k</i> —549]	22388	4	<i>e</i> —550 [<i>g</i>]	18495	6	<i>c</i> +187
24046	8 br.	<i>k</i> —659	22339	2	<i>f</i> —656	18124	4	<i>c</i> —184
23860	3	<i>i</i> —656	22280	10	<i>e</i> —658	17752	$\frac{1}{2}$	<i>c</i> —556
23646	2	<i>k</i> —1059	21886	3	<i>c</i> —1052	17656	5	<i>c</i> —652
23595	2	<i>e</i> +657	21846	1 s. br.	?	17069	3	<i>c</i> —1239
23484	0	<i>e</i> +546	21756	2	<i>k</i> —2949			
ν'	188 (5); 551 (4); 656 (8); 1056 (3); 1250 (5); (1427) (1 br.); 2950 (2, ?); 2968 (5 br.).							

Dibromäthan (Tabelle 60) (Bezeichnung: „Kahlbaum, rein“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Temperatur 22°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 2 $\frac{1}{4}$ Stunden. Wegen beginnen-

Äthylbromid (Tabelle 62) (Bezeichnung: „Kahlbaum, reinst“).

Vorbehandlung: einmal fraktioniert. Temperatur 17° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden. Von den 32 verschobenen Linien der Tabelle 62 konnten alle zugeordnet werden; nur die Verschiebung um $\nu' = 1096$ tritt nur einmal auf und ist unsicher.

Propylchlorid (Tabelle 63) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Temperatur 20° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit $3\frac{1}{2}$ Stunden. Die Aufnahme ist fast frei von Untergrund; die Ramanlinien sind alle sehr diffus. Mehrere Linien (845, 890) treten nur einmal auf, andere

Tabelle 63.

Propylchlorid, $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, Pl. 147.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24451	3 br.	<i>q</i> -2937, <i>k</i> -354	22580	3	<i>e</i> -358	21837	5	<i>k</i> -2868
24418	3 s. br.	<i>p</i> -2935 [<i>o</i>]	22356	00	<i>f</i> -639	21776	7 s. br.	} <i>k</i> -2941
24058	2	<i>k</i> -647	22296	6	<i>e</i> -642	21752	7 s. br.	
23982	0	<i>k</i> -723	22219	4 br.	<i>e</i> -719 [<i>f</i>]	21582	0 s. br.	<i>i</i> -2934
23920	0	<i>k</i> -785	22159	3	<i>e</i> -779	21496	4 s. br.	<i>e</i> -1442
23676	0	<i>k</i> -1029	22093	2	<i>e</i> -845?	20061	2	Hg [<i>e</i> -2877]
23262	3 s. br.	<i>k</i> -1443	22048	2	<i>e</i> -890?	20000	1 s. br.	<i>e</i> -2938
22799	$\frac{1}{2}$?	21969	1	<i>f</i> -1026	17949	2	<i>e</i> -359
22651	$\frac{1}{2}$ br.	<i>m</i> -2941	21915	3	<i>e</i> -1023	17660	2	<i>e</i> -648
ν'		359 (3); 644 (4); 721 (2 br.); 782 (2); (845) (2); (890) (2); 1026 (3); 1442 (4 s. br.); 2870 (5); 2938 (6 s. br.).						

(721, 782, 1020, 2870) zeigen eine beim zweiten Auftreten unerwartet schwache Intensität. Methylenchlorid, Propylchlorid und Allylchlorid sind von allen bisher untersuchten Halogenderivaten die einzigen, die keine sogenannten antistockesschen, blauverschobenen Streulinien zeigen.

Propylbromid (Tabelle 64) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmaliges Fraktionieren. Temperatur 17° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit $3\frac{1}{2}$ Stunden. Obwohl die Platte fast untergrundfrei ist und die verschobenen Linien gut zu messen sind, ist, ähnlich wie bei der vorangehenden Substanz, die Zuordnung schwieriger als sonst durchzuführen. Vier Linien (773, 836, 885, 1131) kommen nur einmal vor; die C-H-Frequenzen um 2900 haben anscheinend sehr verwickelte Struktur; $\nu' = 2862$ dürfte eine Doppellinie sein.

Tabelle 64.

[illegible]

Die nun folgenden sechs Substanzen besitzen eine C=C-Doppelbindung.

Tetrachloräthylen (Tabelle 65) (Bezeichnung „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmal destilliert. Temperatur 20°, Spalt 0.05 mm, Expositionszeit 3 Stunden. Wir erhielten auf der fast untergrundfreien Platte 24 verschobene Linien, von denen zwei nicht zugeordnet werden konnten. Pringsheim-Rosen (l. c.) leiten aus einem Spektrum mit 15 verschobenen Linien die Frequenzen ab: $\nu' = 234$ (4), 341 (2), 383 (0), 447 (3), 512 (1), 1570 (4).

Tabelle 65.

[illegible]

Dichloräthylen (Tabelle 67) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Temperatur 18° , Spalt 0.05 mm , Expositionszeit 3 Stunden. Von 30 Linien konnten zwei nicht zugeordnet werden; die Frequenz 1686 erscheint wenig gesichert. Pringsheim - Rosen ermitteln aus 14 Linien die Frequenzen: $\nu' = 168\text{ (3)}, 400\text{ (2)}, 714\text{ (3)}, 1177\text{ (2)}, 1586\text{ (2)}, 3078\text{ (2)}$.

Allylchlorid (Tabelle 68) (Bezeichnung: „Kahlbaum“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation. Temperatur 19° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden. Von 39 Linien bleiben zwei ungeklärt. Petrikaln und Hochberg (l. c.) erhielten ein Spektrum mit 14 Linien, woraus sie als Ramanfrequenzen berechneten: $\nu' = 124, 304, 412, 590, 738, 1411, 1644, 2950, 3022, 3062$. Die beiden tiefsten Frequenzen halten wir für nicht reell; insbesondere dürfte die zu $\nu' = 304$ führende verschobene Linie als durch $m-2958$ entstanden zu erklären sein.

Tabelle 68.

Allylchlorid, $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, Pl. 157.

ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν'_1	<i>I</i>	Zuordnung
24430	1	<i>q</i> -2958	23260	0	<i>k</i> -1445 [<i>i</i>]	21693	5	<i>k</i> -3012 [<i>e</i>]
24396	1 br.	<i>p</i> -2957	23223	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -1293	21654	2	<i>e</i> -1284
24366	2	<i>q</i> -3022	23104	0	<i>i</i> -1412	21619	2 br.	<i>k</i> -3086
24300	1 s.br.	<i>q</i> -3088 [<i>k</i>]	23066	3	<i>k</i> -1639 [<i>i</i>]	21528	3	<i>e</i> -1410
24264	0	<i>p</i> -3089 [<i>o</i>]	22695	0	?	21494	0	<i>i</i> -3022 [<i>e</i>]
24200	00	<i>o</i> -3093	22650	2 br.	<i>m</i> -2942	21425	0	<i>i</i> -3091
24115	1	<i>k</i> -590 [<i>i</i>]	22535	3	<i>e</i> -403	21348	0	<i>f</i> -1647
23976	3	<i>k</i> -729	22357	4	<i>e</i> -581	21299	8	<i>e</i> -1639
23783	$\frac{1}{2}$ s.br.	<i>k</i> -922 [<i>i</i>]	22213	7	<i>e</i> -725	19982	$\frac{1}{2}$ br.	<i>e</i> -2956
23502	1 br.	<i>k</i> -1203	22013	2 br.	<i>e</i> -925	19923	0	<i>e</i> -3015
23446	1	<i>k</i> -1259	21837	1	?	17910	1 s.br.	<i>c</i> -398
23410	2	<i>k</i> -1295	21754	5	<i>k</i> -2951 [<i>f</i>]	17725	1 br.	<i>c</i> -583
23294	3	<i>k</i> -1411	21727	1	<i>e</i> -1211	17585	2	<i>c</i> -723
ν'	402 (3); 585 (4); 726 (6); 924 (2 br.); 1207 (1); (1259) (1); 1291 (2); 1411 (3); 1445 (0); 1639 (6); 2956 (5); 3018 (5); 3088 (2 br.).							

Allylbromid (Tabelle 69) (Bezeichnung: „Kahlbaum, für wissenschaftliche Zwecke“).

Vorbehandlung: einmalige Fraktionierung. Temperatur 22° , Spalt 0.06 mm , Expositionszeit $2\frac{1}{2}$ Stunden. Auf mittelstarkem Untergrund erschienen 28 meist kräftige Ramanlinien, von denen eine als blauverschoben anzusehen ist. Im violetten Teil ist die Platte, wahrscheinlich wegen eines mit freiem Auge kaum sichtbaren gelben Stiches, unterexponiert.

Allylbromid, C_3H_5Br , Pl. 160.

Allylsenföl (Tabelle 70) (Bezeichnung: „Merck, synthetisch“).

Vorbehandlung: einmalige Destillation unter vermindertem Druck. Temperatur 22°, Spalt 0.06 mm, Expositionszeit 3 Stunden. Die Platte zeigt auf schwachem Untergrund die verschobenen Linien im allgemeinen nur wenig stark und sehr diffus; von den 33 Linien wurden drei nicht zugeordnet. Die Frequenzen 693, 710, 901, 1644 kommen nur einmal vor, scheinen aber wegen der Analogie mit den anderen Allylverbindungen einigermaßen gesichert.

Allylsenföl, C_3H_5NCS , Pl. 161.

[illegible]

Diskussion.

Zur ersten Übersicht über die Ergebnisse der hier mitgeteilten Versuche sind in den Figuren 1 und 2 die Raman-spektren der untersuchten Substanzen in der üblichen Weise (vgl. I bis IV) zusammengestellt. Fig. 1 enthält außer Alkohol und Äther die Substanzen mit C=O- und C=C-Doppelbindungen, Fig. 2 die restlichen Halogenderivate. Zu Vergleichszwecken hinzugenommen wurden in Fig. 1 Äthylen (nach Dickinson, Dillon und Rasetti l. c.) und Allylalkohol (nach Ganesan und Venkateswaran l. c.); in Fig. 2 Methan (nach Dickinson, Dillon und Rasetti l. c.), Tetrachlorkohlenstoff (Dadiou-Kohlrausch)⁸ und Äthan, das im verflüssigten Zustand von Daure⁹ untersucht wurde. (Angaben über die relative Intensität fehlen in der zitierten Publikation.) Unsichere, z. B. nur einmal im Ramanspektrum vertretene Linien sind durch ein Fragezeichen gekennzeichnet.

Bei der Besprechung der Ergebnisse beschränken wir uns zunächst auf die hohen Frequenzen, die den sogenannten „inneren“ Schwingungen der einzelnen Atome einer Gruppe gegeneinander entsprechen und die wegen ihrer nur geringen Abhängigkeit vom übrigen Aufbau des Moleküls leichter zu erkennen und einzuordnen sind.

Die höchsten Frequenzen liefert die Kernschwingung des leichten H-Atomes, dessen Bindung an ein O-, N- oder C-Atom überdies eine verhältnismäßig feste ist. Speziell für die C-H-Frequenz liegt nun ein hinreichend großes Erfahrungsmaterial vor, an welchem man versuchen kann, die bisherige grobe Unterteilung in „aliphatische“ und „aromatische“ C-H-Bindung durch eine solche zu ersetzen, die der Verschiedenheit der Bindungsverhältnisse gerecht wird und die oft verwickelte Struktur des C-H-Frequenzbereiches zwischen 2800 und 3100 cm^{-1} (vgl. Fig. 1 und 2 der vorliegenden Arbeit und die analogen Figuren in I, II und IV) besser beschreibt und verstehen läßt.

Den Ausgangspunkt für das Folgende liefern die Beobachtungen an besonders einfach gebauten Körpern, wie Methan, Äthan und Äthylen, deren Spektren aus diesem Grunde in die Fig. 1 und 2 aufgenommen wurden. Der Verbindungstypus CH_4 kommt allerdings nur in Methan selbst vor, hat also für den vorliegenden Zweck kein unmittelbares Interesse; immerhin sieht man, daß selbst in diesem Falle, bei dem nur C-H-Bindungen im Molekül vorkommen, mehrere Frequenzen auftreten können. In der Tat hat C. J. Brester¹⁰ ganz allgemein abgeleitet, daß ein Punktsystem wie CH_4 , in welchem höchst-

⁸ A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Physikal. Ztschr. 30, 1929, S. 384.

⁹ P. Daure, Compt. rend. 188, 1929, S. 1492.

¹⁰ C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Utrecht 1923, Ztschr. Physik, 24, 1924, S. 324.

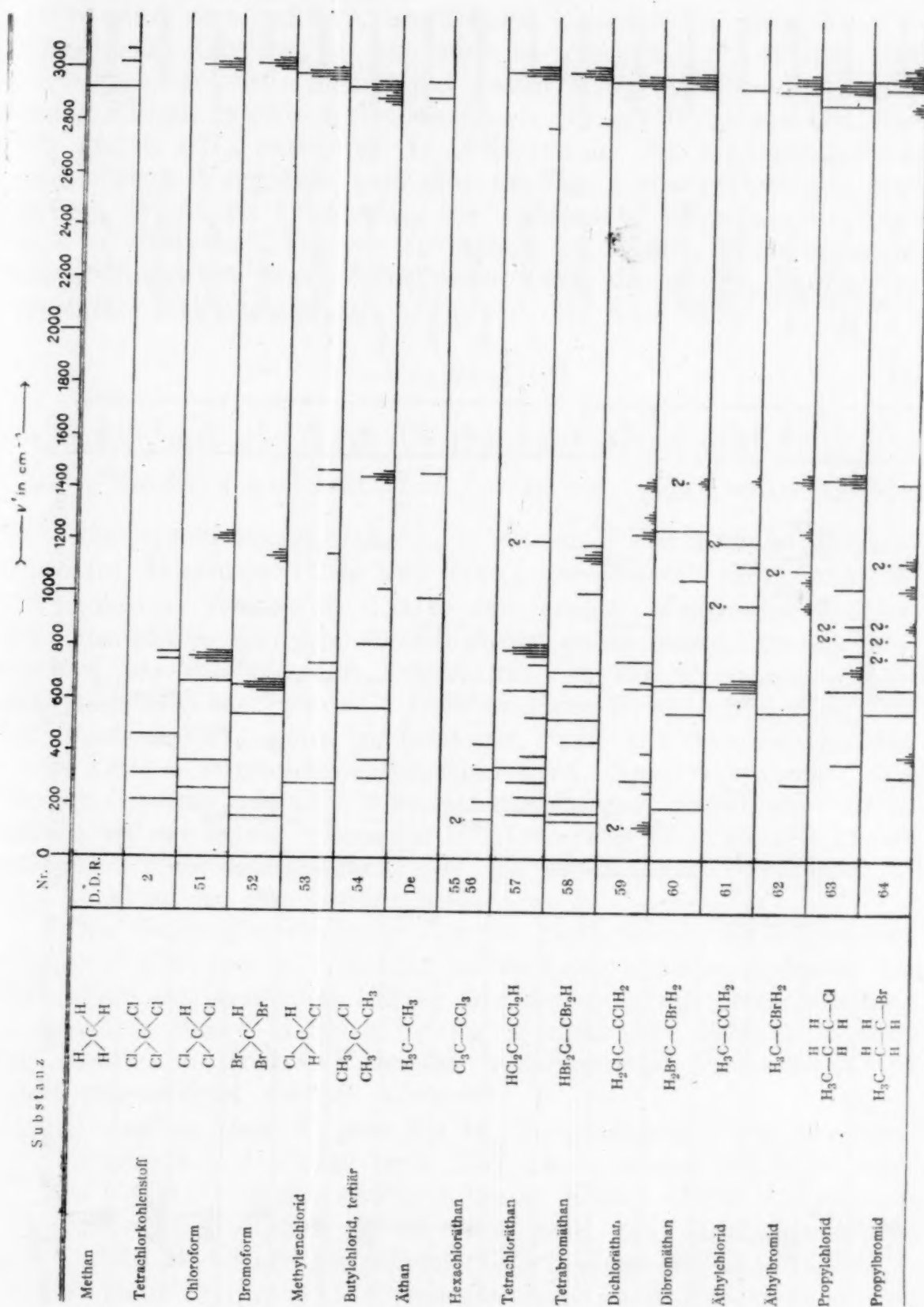


Fig. 1.

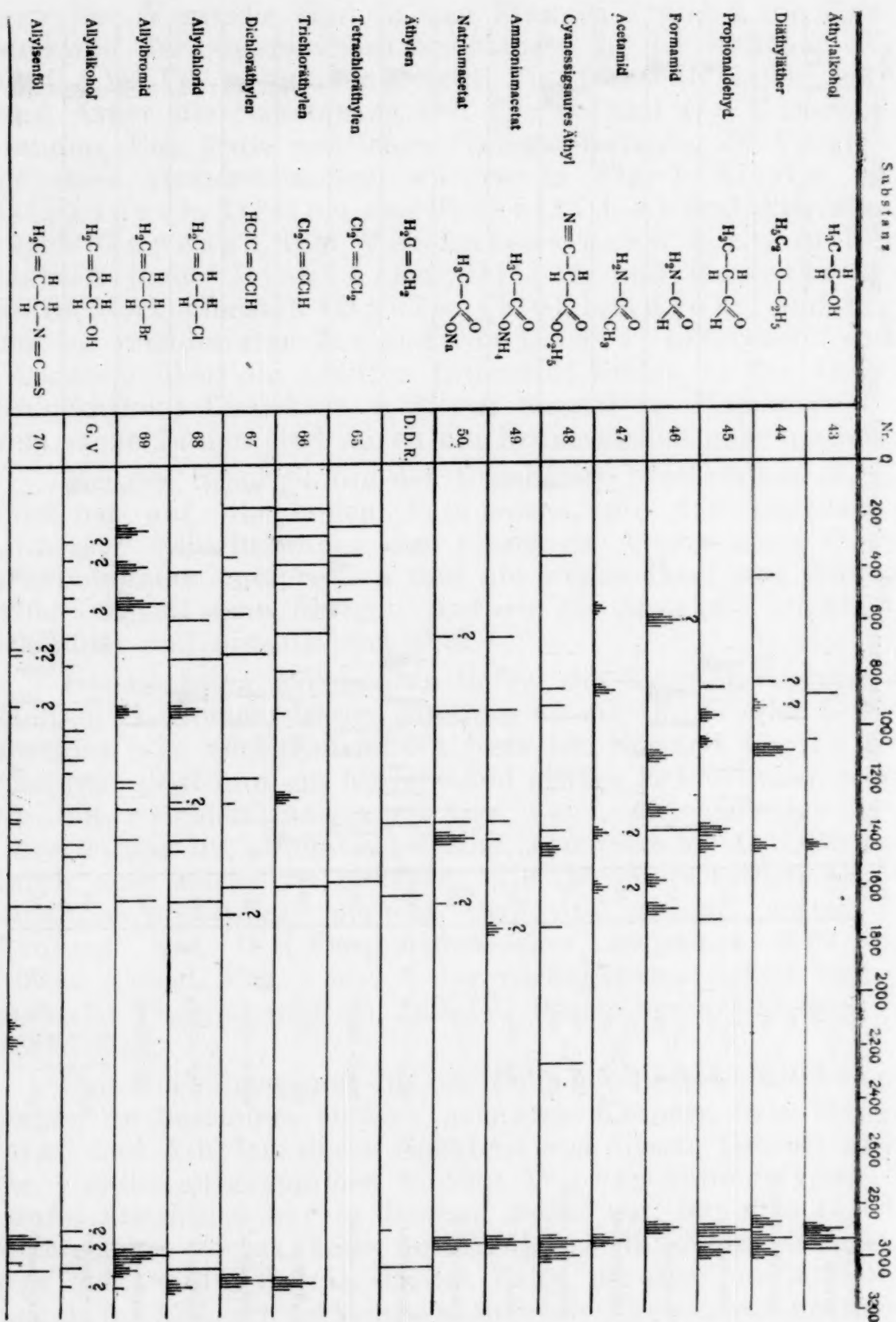


Fig. 2.

wahrscheinlich die vier Wasserstoffatome die Ecken eines regelmäßigen Tetraeders besetzen und das Kohlenstoffatom sich im Schwerpunkt befindet, vier Schwingungen, zwei optisch inaktive und zwei aktive, ausführen kann. Geht man über zu Äthan und Äthylen, so hat man es nicht mehr nur mit C-H-Bindungen zu tun; man wird kaum fehlgehen, wenn man in beiden Fällen je eine Gruppenschwingung, CH_3 gegen CH_3 bzw. CH_2 gegen CH_2 , erwartet. In Äthylen ist die Gruppenschwingung durch Vergleich mit den in Fig. 1 nachfolgenden Substanzen leicht zu erkennen; ihr entspricht offenbar die Linie bei $\nu' = 1620 \text{ cm}^{-1}$. Um sie in Äthan zu finden, kann man den Erwartungswert überschlagsweise nach der schon häufig verwendeten Näherungsformel (1) (vgl. III und IV)

$$\nu' = 291.5 \sqrt{\frac{A}{\mu}} \quad (1)$$

berechnen; mit $A = 71$ für die Trennungsarbeit in Cal/Mol einer $\text{C}_{\text{al}}\text{-C}_{\text{al}}$ -Bindung und mit $\frac{1}{\mu} = \frac{2}{15}$ für die beiden schwingenden Methylgruppen ergibt sich $\nu'_{\text{ber.}} = 884 \text{ cm}^{-1}$; die zunächstgelegene Linie im Äthanspektrum hat mit $\nu'_{\text{beob.}} = 990 \text{ cm}^{-1}$ einen um etwa 10% höheren Wert und dürfte mit großer Wahrscheinlichkeit der gesuchten Gruppenschwingung entsprechen. Somit verbleiben für die inneren Schwingungen die Frequenzen 1460, 2890 und 2950 im Typus $-\text{CH}_3$ und die Frequenzen 1340, 3020 im Typus $=\text{CH}_2$, wenn im letzteren Falle von den wenig intensiven Linien zunächst abgesehen wird. Nach Brester sind für ein System wie CH_3 vier Schwingungen, davon eine nichtaktive, zu erwarten, wenn die H-Atome die Ecken eines gleichseitigen Dreieckes besetzen, das die Basis einer Pyramide mit dem C-Atom an der Spitze bildet.

Die Gegenüberstellung der so gewonnenen C-H-Frequenzen für $-\text{CH}_3$ und $=\text{CH}_2$ mit den in komplizierter aufgebauten Molekülen auftretenden führte zur Aufstellung eines Schemas, in welchem der C-H-Schwingung je nach der Beanspruchung der restlichen drei C-Valenzen verschiedene Frequenzmittelwerte zugeordnet werden können:

- a) und c) Dem Typus $\text{X-CH}_2\text{-X}$ entsprechen die Frequenzen bei $\nu' = 1440$ und 2967 cm^{-1} , wobei $\text{C-CH}_2\text{-O}$ meist etwas höhere Werte (2970) liefern als $\text{C-CH}_2\text{-Halogen}$ (2955), während bei Methylenchlorid $\text{Cl-CH}_2\text{-Cl}$ ein auffallend hoher Wert (2985) auftritt.
- b) Dem Typus $\text{H}_3\text{C-C}$ entsprechen zwei Frequenzen mit den Mittelwerten 2865 und 2929 cm^{-1} .
- d) Dem Typus HCX_3 entspricht der Mittelwert 3000; sind alle drei Stellen X durch Halogene besetzt, so liegt die Frequenz höher (3018), als wenn nur zwei Halogene und ein C-Atom in der Gruppe sind (2986). (Bezüglich des Falles HC-C_3 vergleiche weiter unten.)

- e) Dem Typus $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ entspricht die mittlere Frequenz 3016.
- f) Dem Typus $\text{H}-\text{C}_6\text{H}_5$ (aromatische Bindung) entspricht $\nu' = 3050$.
- g) Dem Typus $\text{C}=\text{CH}-\text{X}$ entspricht die Frequenz $\nu' = 3080$.

In Tabelle 71 wird gezeigt, daß die bei 49 verschiedenen organischen Flüssigkeiten auftretenden C-H-Frequenzen sich in der Tat fast restlos in dieses Schema einordnen lassen. Die erste Spalte enthält eine fortlaufende Nummer, die zweite verweist auf die Herkunft des Zahlenmaterials (Nummer der Tabellen unserer Arbeiten I, II, IV, V, bzw. Ganesan und Venkateswaran, l. c.), die nächsten Spalten sind für die jeweilig im Molekül vorkommenden Atomgruppierungen *a* bis *g* bestimmt und die letzte Spalte enthält Frequenzwerte, die sich ohne starke Abweichungen vom Mittelwert der Spalten in diesen nicht unterbringen lassen. Wie man sieht, bleiben nur wenige und schwache Linien über, abgesehen von Nr. 26 (Propylbromid), bei dem eine intensivere Linie ungeklärt bleibt. Stellen, für die nach dem Bau des Moleküls in irgendeiner Spalte eine Frequenz zu erwarten wäre, ohne daß sie beobachtet wurde, sind durch einen Querstrich markiert; solcher Stellen gibt es allerdings viele, insbesondere bei der niedrigeren Frequenz im Typus *b* sowie im Typus *c*.

Breite Linien sind, wie üblich, mit einem „*b*“ neben der Angabe über die relative Intensität versehen, bei Doppellinien wurde der Mittelwert angegeben und durch „*d*“ gekennzeichnet. Es ist sehr gut möglich, daß sich bei Versuchen mit stärkerer Dispersion alle mit *b* bezeichneten Linien als doppelt herausstellen.

Außer den in Tabelle 71 vorgesehenen Verbindungstypen kommen in den untersuchten Substanzen noch zwei weitere vor: erstens $\text{H}-\text{CO}-\text{C}$ und $\text{H}-\text{CO}-\text{O}$ (mit $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung) in den Aldehyden und in Ameisensäure und ihren Estern (vgl. die Tabellen 22, 42, 45, 46 und 7, 11); die zugehörigen Frequenzwerte fügen sich in den Typus *b* ein. Die zweite noch zu erwähnende Type ist $\text{H}-\text{C}-\text{C}_3$ und kommt nur an Verzweigungsstellen, also z. B. in den Iso-Produkten vor. Außer dem von uns selbst untersuchten essigsauren Amyl (iso) und dem tertiären Butylchlorid, die beide keinerlei Abweichungen zeigen (vgl. Tabelle 14 und 54), haben Ganesan und Venkateswaran Isopropyl-, Isobutyl- und Isoamylalkohol ausgemessen und außer den zu erwartenden Frequenzen der Typen *b* und *c* zwei sehr schwache Linien mit $\nu' = 2665$ und 2726 gefunden: ob diese Linien reell sind und dem Typus $\text{H}-\text{C}-\text{C}_3$ zukommen, müßten weitere Versuche zeigen. Ein vergrößertes Erfahrungsmaterial wird auch entscheiden lassen, ob nicht außerhalb des Frequenzbereiches von 2800–3100 noch andere Frequenzen neben 1440 der CH-Schwingung zuzuordnen sind.

In der vorletzten Zeile der Tabelle 71 sind die Mittelwerte für die Frequenzen der betreffenden Spalten angegeben; unter der allerdings problematischen Voraussetzung, daß Formel 1 in allen Fällen anwendbar ist, kann man die Abtrennungsarbeiten relativ zu einem Basiswert — etwa 101 Cal/Mol für die aromatische C-H-Bindung — berechnen, und findet die Zahlen der letzten Zeile. Man erhält so — Richtigkeit des Vorganges vorausgesetzt — eine viel detailliertere Aussage, als sie die etwas summarische Verwertung der kalorimetrischen Versuche zu liefern vermag.

Außer den C-H-Frequenzen sind in den neu ausgemessenen Substanzen an deutlich erkennbaren inneren Schwingungen die folgenden vertreten: im zyanessigsaureren Äthyl die zur C=N-Bindung gehörige Frequenz $\nu' = 2258$; für dieselbe Bindung fanden wir in Benzonitril (IV, Tabelle 38) den Wert 2227 und A. Petrikaln¹¹ in derselben Substanz 2232. In den Substanzen Nr. 45 bis 50 kommt je eine C=O-Bindung vor; Na- und NH₄-Azetat sowie Azetamid zeigen die zugehörige Frequenz als breite und diffuse Bande, die mit freiem Auge zwar deutlich erkennbar, unter dem Mikroskop aber nur schlecht meßbar ist; die angegebenen Frequenzwerte sind daher als vorläufig zu betrachten und ihre Diskussion soll bis zum Vorliegen der registrierphotometrisch ermittelten Werte verschoben werden. Ordnet man die zwei anderen Körper (zyanessigsaures Äthyl und Formamid) in das in Mitteilung III gegebene Schema ein, so findet man, daß die bindungslockernde Wirkung der NH₂-Gruppe zwischen Ar und OH zu stehen kommt, während die Gruppe NC-CH₂- gegenüber CH₃ eine Verfestigung der C=O-Bindung verursacht.

Der C=C-Doppelbindung entsprechen, wie ein Blick auf die acht untersten Spektren der Fig. 1 zeigt, Frequenzwerte zwischen 1570 bis 1650. Es ist überraschend, daß eine Bindung, die wie in den Äthylenderivaten so zentral gelegen ist, so unempfindlich gegen die beiderseits angehängten Massen sein kann; man wird dies wohl nur bei räumlichem Aufbau des Moleküls — man denke etwa an das van't Hoff'sche Modell — verstehen können. Überraschend ist ferner auch, daß diese Frequenz so nahe zusammenfällt mit der beständigsten aller Benzollinien (vgl. II), die bei 1590 gelegen ist und in keinem Benzolderivat fehlt; dies sowie der Umstand, daß laut Tabelle 71 die C-H-Frequenz für den Typus *f* und *g* nahe denselben Wert hat, spricht dafür, daß die gegenseitige Bindung der C-Atome im Benzol mindestens sehr ähnlich ist wie die C-Bindungen im Typus C=CH-C, spricht also sehr zugunsten der Kekuléformel.

Der mit Formel 1 berechnete Erwartungswert für die Frequenz der C=C-Bindung wäre mit $A = 125$ und $\frac{1}{\mu} = \frac{2}{12}$

¹¹ A. Petrikaln, Z. phys. Chem. 3, 1929, S. 360.

Tabelle 71.

Nr.	Tabelle Nr.	Strukturformel	a	b	c	d	e	f	g	Rest
			$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{X}-\text{C}-\text{X} \\ \quad \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{X} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{X} \\ \quad \\ \text{X} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{X}-\text{C}=\text{C} \end{array}$		Rest
1	8	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{OH}$	1430 (1/2)	—	2935 (4)	—	—	—	—	
2	9	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$	1444 (1)	—	2944 (2b)	2979 (2)	—	—	—	
3	10	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OH}$	1439 (0)	2878 (1/2)	2940 (2)	—	—	—	—	
4	12	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$	1443 (1b)	2840 (1/2b)	2939 (3b)	—	—	—	—	
5	13	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	1442 (3b)	—	2921 (5)	2960 (3)	—	—	—	
6	15	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1450 (2b)	—	2936 (3b)	2977 (3)	—	—	—	
7	16	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1447 (3b)	2868 (3)	2932 (3b)	—	—	—	—	
8	49	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{NH}_4$	1410 (1b)	—	2927 (4b)	—	—	—	—	
9	50	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{O}-\text{Na}$	1411 (4b)	—	2934 (5b)	—	—	—	—	
10	48	$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1449 (2b)	—	2935 (5b)	2977 (4b)	—	—	—	
11	G.V.	$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	1465 (1)	2834 (3)	2939 (3)	—	—	—	—	
12	43	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1447 (2b)	2890 (4b)	2926 (5b)	2968 (3)	—	—	—	
13	G.V.	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	1464 (2)	2873 (4)	2929 (3d)	2970 (1)	—	—	—	
14	5	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3$	1426 (0)	—	2920 (3)	—	—	—	—	
15	32	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1445 (2d)	—	2913 (4b)	2973 (3b)	—	—	—	
16	G.V.	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1435 (2d)	—	2925 (6)	—	—	—	—	
17	G.V.	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1446 (1)	2866 (3)	2913 (5)	—	—	—	—	
18	42	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{H}$	1420 (2b)	—	2914 (6b)	—	—	—	—	
19	45	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{H}$	1420 (3d)	2898 (5b)	2942 (4)	2981 (3b)	—	—	—	
20	47	$\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{NH}_2$	—	—	2932 (3b)	—	—	—	—	
21	44	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1448 (2b)	2858 (3b)	2926 (4b)	2973 (3b)	—	—	—	
22	G.V.	$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$	—	—	2961 (5)	—	—	—	—	3042 (0)
23	61	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	1442 (1b)	—	2930 (3b)	—	—	—	—	
24	62	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$	1439 (2b)	—	2945 (4)	2962 (4b)	—	—	—	

25	63	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$	1442 (4b)	2870 (5)	2938 (6b)	—	2959 (5b)	2986 (6b)	3076 (5b)	3000 (2b)
26	64	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$	1430 (2)	2862 (1b)	2935 (4)	2959 (5b)	2955 (5b)	2986 (4b)	3080 (4b)	2777 (1/2)
27	59	$\text{Cl}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	1426 (2b)	—	—	2959 (5d)	2985 (5b)	3016 (3b)	3088 (2b)	2796 (1)
28	60	$\text{Br}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br}$	1427 (1b)	—	—	—	—	3021 (4b)	3085 (1/2)	
29	53	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	1442 (3d)	—	—	—	—	—	—	
30	57	$\text{H}-\text{Cl}_2\text{C}-\text{CCl}_2-\text{H}$	—	—	—	—	—	—	—	
31	58	$\text{H}-\text{Br}_2\text{C}-\text{CBr}_2-\text{H}$	—	—	—	—	—	—	—	
32	51	HCCl_3	—	—	—	—	—	—	—	
33	52	HOCBr_3	—	—	—	—	—	—	—	
34	67	$\text{HOCl}=\text{OClH}$	—	—	—	—	—	—	—	
35	66	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{OClH}$	—	—	—	—	—	—	—	
36	68	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1428 (2d)	—	—	—	—	—	—	
37	69	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$	1406 (2)	—	—	—	—	—	—	
38	70	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}=\text{S}$	1424 (2d)	—	—	—	—	—	—	
39	G. V.	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	1444 (2d)	—	—	—	—	—	—	
40	4	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	1454 (1b)	—	2917 (0b)	2917 (0b)	2962 (1/2b)	—	3048 (5b)	2984 (0)
41	21	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3$	1483 (1/2)	—	2949 (3b)	2949 (3b)	2962 (1/2b)	—	3062 (5b)	
42	23a	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-\text{CH}_3$	1453 (2)	—	2923 (4b)	2923 (4b)	2962 (1/2b)	—	3063 (4b)	
43	28	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	1443 (2b)	2864 (1)	2916 (4b)	2916 (4b)	2962 (1/2b)	—	3043 (4b)	
44	29	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1444 (1b)	2849 (1)	2917 (4)	2917 (4)	2962 (1/2b)	—	3040 (3b)	
45	30	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=(\text{CH}_3)_2$	1444 (3b)	—	2934 (3b)	2934 (3b)	2962 (1/2b)	—	3042 (4b)	
46	37	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{Cl}$	1445 (1/4)	—	2913 (1/2)	2913 (1/2)	2962 (1/2b)	—	3051 (5b)	
47	36	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$	—	—	—	—	—	—	3055 (3b)	
48	39	—	—	—	—	—	—	—	3046 (2b)	
49	35	—	—	—	—	—	—	—	3050 (3b)	
Mittelwerte			1440	2865	2969	2967	3000	3016	3050	3080
Trennungsarbeit für C—H in Cal/Mol					93.0	95.4	97.8	98.7	101	103

gleich $\nu'_{\text{ber.}} = 1330$ oder etwas weniger (1232), wenn als Schwingungspartner die Gruppen CH_2 angesehen werden. Gegenüber dem tatsächlich beobachteten Wert von rund 1600 cm^{-1} ergibt sich also ebenso wie im Falle der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung ($\nu'_{\text{beob.}} = 2240$, $\nu'_{\text{ber.}} = 1670$) ein sehr wesentlicher Unterschied. Während man sich dies im letzteren Fall noch erklären kann (vgl. IV), wenn man die gleichzeitige Anregung der inneren und der äußeren Schwingung voraussetzt, ist im Falle der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung, z. B. im Äthylen und seinen Derivaten, eine derartige Annahme nicht möglich. Diese ungeklärte grobe Unstimmigkeit mahnt zur Vorsicht bei der Verwendung der Näherungsgleichung 1.

Ungeklärt bleiben vorläufig auch die zwei in Allylsenfölen gefundenen hohen Frequenzen bei $\nu' = 2100$ und 2160 cm^{-1} , die offenbar mit der Gruppe $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ zusammenhängen; übrigens muß die Realität dieser Frequenzen so wie die für innere Schwingungen charakteristische Konstanz durch weitere Versuche noch erwiesen werden.

Was endlich die Schwingungen der Halogenatome in den organischen Substanzen anbelangt, so möchten wir die eingehende Diskussion verschieben, bis ein umfangreicheres Beobachtungsmaterial, das bereitzustellen wir im Begriffe sind, vorliegt. Daß die Verhältnisse hier unübersichtlicher liegen, war zu erwarten; denn die Frequenzen der Schwingungen C-Cl oder C-Br berechnen sich für die aliphatische Reihe zu $\nu'_{\text{Cl}} = 832$, $\nu'_{\text{Br}} = 694$, sind also so nieder, daß sie neben den festeren C-C -Bindungen den Charakter der inneren Schwingung verlieren und durch den übrigen Molekülbau mehr oder weniger beeinflußt werden. Verschafft man sich aber jeweils die Daten sowohl für das Chlor- wie das Bromderivat — man vergleiche in Fig. 1 Allylchlorid und Allylbromid und in Fig. 2 Chloroform und Bromoform, Tetrachlor- und Tetrabromäthan usw. — dann kann man an der dabei auftretenden charakteristischen Verschiebung zunächst alle Frequenzen erkennen, die vom schwingenden Halogenatom abhängen. Wird dies für eine genügende Anzahl von Substanzen durchgeführt, dann hoffen wir, ähnlich wie bei den C-H -Frequenzen der Tabelle 71, Zusammenhänge zu finden, die in kurzer Weise ein größeres Erfahrungsmaterial beschreiben und dadurch die Grundlagen für ein tieferes Verständnis liefern.